



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2002/10/08
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2003/05/01
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2004/04/26
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2002/003424
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2003/036742
 (30) Priorité/Priority: 2001/10/25 (01 13821) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ H01M 4/48, C01G 31/00, H01M 10/40, H01M 4/02

(71) Demandeurs/Applicants:
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE, FR;
ELECTRICITE DE FRANCE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
JOUANNEAU, SEVERINE, FR;
GUYOMARD, DOMINIQUE, FR;
LE GAL LA SALLE, ANNIE, FR;
VERBAERE, ALAIN, FR;
LASCAUD, STEPHANE, FR;
BOURGEON, NELLY, FR;
DESCHAMPS, MARC, FR

(54) Titre : OXYDE DE LITHIUM ET DE VANADIUM, UN PROCEDE POUR SA PREPARATION, SON UTILISATION
COMME MATIERE ACTIVE D'ELECTRODE

(54) Title: LITHIUM AND VANADIUM OXIDE, A PREPARATION METHOD THEREOF AND THE USE OF SAME AS AN
ACTIVE ELECTRODE MATERIAL

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un oxyde de lithium et de vanadium. L'oxyde répond à la formule $Li_{1+x}V_3O_8$ dans laquelle $0,1 \leq x \leq 0,25$. Il a une structure cristalline monoclinique, et il est constitué de grains non agglomérés en forme de bâtonnets monocristallins qui ont une longueur L comprise entre 1 et 100 μ , une largeur l telle que $4 < L/e < 100$, et une épaisseur e telle que $4 < L/e < 100$, avec $e < l$ et dont l'axe d'allongement est l'axe b de la maille monoclinique. L'oxyde est préparé par un mélangeage sans broyage ni compression de précurseurs de Li et de V, chauffage à 565 °C-585 °C et désagglomération. Il est utile comme matière active de l'électrode positive d'une batterie au lithium.



(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
1 mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/036742 A3(51) Classification internationale des brevets⁷ : H01M 4/48,
C01G 31/00, H01M 4/02, 10/40[FR/FR]; 14, allée Louis Feunteun, F-29000 Quimper
(FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03424(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur &
L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris
(FR).

(22) Date de dépôt international : 8 octobre 2002 (08.10.2002)

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01 13821 25 octobre 2001 (25.10.2001) FR(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris
(FR). ELECTRICITE DE FRANCE [FR/FR]; Service
National, 22-30, avenue de Wagram, F-75008 Paris (FR).(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : JOUAN-
NEAU, Séverine [FR/FR]; 39, rue de l'Harmonie, F-44300
Nantes (FR). GUYOMARD, Dominique [FR/FR]; 3, rue
de la Motte, F-44880 Sautron (FR). LE GAL LA SALLE,
Annie [FR/FR]; 6, rue des Ifs, F-44240 La Chapelle sur
Erdre (FR). VERBAERE, Alain [FR/FR]; 41, rue des
Pinsons, F-44240 La Chapelle sur Erdre (FR). LAS-
CAUD, Stéphane [FR/FR]; 25, rue des Sablons, F-77300
Fontainbleau (FR). BOURGEON, Nelly [FR/FR]; 30, rue
de l'Islette, F-44220 Couëron (FR). DESCHAMPS, Marc

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 25 septembre 2003*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*(54) Title: LITHIUM AND VANADIUM OXIDE, A PREPARATION METHOD THEREOF AND THE USE OF SAME AS AN
ACTIVE ELECTRODE MATERIAL(54) Titre : OXYDE DE LITHIUM ET DE VANADIUM, UN PROCÉDE POUR SA PREPARATION, SON UTILISATION
COMME MATIERE ACTIVE D'ELECTRODE(57) Abstract: The invention relates to a lithium and vanadium oxide having formula $Li_{1+x}V_3O_8$, wherein $0.1 \leq x \leq 0.25$. Said oxide has a monoclinic crystalline structure and comprises non-agglomerated grains in the form of monocrystalline pellets having a length L of between 1 and 100 μm , a width l such that $4 < L/l < 100$, and a thickness e such that $4 L/e < 100$, with $e < 1$, the elongation axis of said pellets being axis b of the monoclinic cell. The inventive oxide is prepared by mixing the Li and V precursors, without grinding or compression, heating said mixture to 565 °C-585 °C and de-agglomerating the product obtained. The invention is suitable for use as an active material for the positive electrode of a lithium battery.(57) Abrégé : L'invention concerne un oxyde de lithium et de vanadium. L'oxyde répond à la formule $Li_{1+x}V_3O_8$ dans laquelle $0,1 \leq x \leq 0,25$. Il a une structure cristalline monoclinique, et il est constitué de grains non agglomérés en forme de bâtonnets monocristallins qui ont une longueur L comprise entre 1 et 100 μ , une largeur l telle que $4 < L/e < 100$, et une épaisseur e telle que $4 L/e < 100$, avec $e < 1$ et dont l'axe d'allongement est l'axe b de la maille monoclinique. L'oxyde est préparé par un mélangeage sans broyage ni compression de précurseurs de Li et de V, chauffage à 565 °C-585 °C et désagglomération. Il est utile comme matière active de l'électrode positive d'une batterie au lithium.

WO 03/036742 A3

Oxyde de lithium et de vanadium, un procédé pour sa préparation, son utilisation comme matière active d'électrode

La présente invention concerne un oxyde de lithium et de vanadium, un procédé pour sa préparation, ainsi que son utilisation comme matière active de cathode dans une batterie au lithium.

Les propriétés principales recherchées pour un matériau destiné à être utilisé comme matière active de cathode dans une batterie au lithium sont une énergie spécifique (qui est le produit de la capacité par le potentiel moyen) élevée et une longue durée de vie en cyclage. Le matériau $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, qui a été largement étudié, permet d'obtenir une capacité élevée, supérieure à 150 Ah/kg lors des premières décharges, mais cette capacité diminue assez rapidement avec le nombre de cycles charge/décharge. Divers procédés de préparation de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ par réaction de Li_2CO_3 et de V_2O_5 sont décrits dans l'art antérieur. Ainsi, Hammou, et al. [Electrochim. Acta, 13 (1988) 1719] décrit un procédé pour la préparation d'oxyde de lithium et de vanadium dans lequel les réactifs réagissent à l'air pendant 6 h à 590°C, ainsi que l'utilisation de l'oxyde obtenu dans une batterie Li-polymère. Cette température est cependant très proche de la température de fusion et il en résulte un frittage de la poudre qu'il est nécessaire de broyer avant de l'utiliser pour la préparation d'une électrode composite. L'étude du comportement en cyclage montre une perte de capacité de l'ordre de 15% entre le 1^{er} et le 15^{ème} cycle. US-6,136,476 décrit un procédé dans lequel les réactifs sont chauffés à une température inférieure à la température de fusion, de préférence entre 350°C et 550°C, après avoir mélangé les réactifs à l'aide d'un désintégrateur à jet d'air en vue de réduire la dimension de particules et d'homogénéiser la distribution de la taille des grains. D'autres techniques de mélange préliminaire des réactifs sont citées, notamment l'utilisation de mélangeurs à tambours rotatifs, de broyeurs vibrants ou de broyeurs à bille. Chaloner-Gill, et al [J. Electrochem. Soc., 147, (10) 3575-3578 (2000)] décrit un procédé comportant une succession d'étapes, à savoir : broyage du mélange de réactifs,

chauffage à l'air à 585°C pendant 16 h, refroidissement et rebroyage, second chauffage à l'air à 585°C pendant 16 h, réaction avec Li_2S . Le matériau obtenu est utilisé comme matière active de cathode dans une batterie au lithium et il est noté que la capacité décroît de manière significative avec le nombre de cycles charge-décharge. US-5,520,903 décrit un procédé consistant à broyer les réactifs en vue de le mélanger et de réduire la dimension des grains, à compresser pour former une poudre compacte, puis à chauffer le mélange compressé à une température entre 580 et 585°C. Dans ce cas, le produit obtenu est un agglomérat de grains monocristallins soudés entre eux qu'il est nécessaire de broyer avant de l'utiliser comme matériau d'électrode. Le broyage donne certes des grains libres, mais il provoque également la perte de la morphologie monocristalline en bâtonnets et des grains polycristallins écrasés sont obtenus. Il est noté que dans un mode de réalisation particulier, sans compression, le produit obtenu après chauffage contient une quantité non négligeable d'impuretés du type V_2O_5 .

Le but de la présente invention est de fournir un oxyde de lithium et de vanadium qui présente des propriétés améliorées lorsqu'il est utilisé comme matière active de la cathode d'une batterie au lithium, ainsi qu'un procédé simplifié pour sa préparation.

Le composé selon la présente invention répond à la formule $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ dans laquelle $0,1 \leq x \leq 0,25$, il a une structure cristalline monoclinique, et il est caractérisé en ce qu'il est constitué de grains non agglomérés en forme de bâtonnets monocristallins :

- qui ont une longueur L comprise entre 1 et 100 μm , une largeur ℓ telle que $4 < L/\ell < 100$, et une épaisseur e telle que $4 < L/e < 100$, avec $e < \ell$;

- dont l'axe d'allongement est l'axe b de la maille monoclinique.

De préférence, les dimensions respectives sont telles que $10 < L/\ell < 50$, et $10 < L/e < 50$.

Dans les grains formant le composé de l'invention, la largeur ℓ correspond à la face cristalline (100) qui est la face la plus développée.

La morphologie du composé de l'invention peut être déterminée par microscopie à balayage, par exemple à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 6400F à haute résolution, donnant des grossissements de x1000 à x30000.

Le procédé pour la préparation du composé de l'invention consiste à faire réagir au moins un précurseur de Li avec au moins un précurseur de vanadium, et il est caractérisé en ce que :

10 - on introduit dans un mélangeur le(s) précurseur(s) de Li et le(s) précurseur(s) de V en poudre dans les proportions stœchiométriques $Li/V = (1+x)/3$;

15 - on effectue le mélangeage dans des conditions telles que, après le mélangeage, la densité du mélange obtenu est inférieure à 1,5 et les dimensions des grains de poudre sont telles que leur longueur soit supérieure à 1 μm , leur largeur soit supérieure à 0,1 μm et leur épaisseur soit supérieure à 0,1 μm ;

20 - on porte le mélange obtenu à une température comprise entre 565°C et 585°C, de préférence entre 575°C et 585°C, et l'on maintient cette température pendant une durée comprise entre 30 min et 10 h ;

- on effectue une désagglomération du produit obtenu pour séparer les grains de poudre sans les broyer.

25 Le précurseur de lithium peut être choisi parmi les sels de lithium et les oxydes de lithium. A titre d'exemple, on peut citer Li_2CO_3 , $LiNO_3$, $LiOH$, $LiOH.H_2O$ et Li_2O . On peut également citer les sels organiques tels que l'acétylacétonate de lithium, l'acétate de lithium, le stéarate de lithium, le formiate de lithium, l'oxalate de lithium, le citrate de lithium, le lactate de lithium, le tartrate de lithium, le pyruvate de lithium. Le précurseur de vanadium peut être
30 choisi parmi les sels de vanadium et les oxydes de vanadium. A titre d'exemple, on peut citer $V_2O_5-\alpha$, NH_4VO_3 , V_2O_4 et V_2O_3 . Bien entendu, les sels peuvent être utilisés seuls, ou sous forme de mélanges d'au moins deux d'entre eux. Dans un mode de réalisation particulier, le précurseur de lithium peut être un composé mixte de Li et de V, par exemple $LiVO_3$, Li_3VO_4 et LiV_2O_5 ; dans ce cas, le précurseur de lithium apporte une

partie de la quantité requise de vanadium, et il suffit d'introduire la quantité de précurseur de vanadium nécessaire pour atteindre la stœchiométrie indiquée ci-dessus.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir le composé
5 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ sous une forme pure. L'analyse par diffraction des rayons X confirme l'absence de traces d'impuretés, notamment de V_2O_5 .

L'étape de mélangeage des réactifs est destinée à obtenir un mélange homogène des réactifs en évitant de réduire la
10 dimension des grains des réactifs. En effet, en dessous d'une certaine taille de grains et au-dessus d'une certaine densité du mélange de réactifs, la réaction de formation de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ à un température autour de 580°C provoque une croissance cristalline en bâtonnets soudés entre eux. Un mélangeage doux
15 tel que mis en œuvre dans le procédé de l'invention peut être effectué par exemple dans une Pulvérisette 7 commercialisée par la société Fritsch lorsque la quantité de mélange à traiter est de l'ordre de quelques grammes ou dans un mélangeur à lit fluidisé, à tambour horizontal ou à hélice (par exemple
20 un mélangeur VMI/RAYNERI de type R51) lorsque la quantité à traiter est de l'ordre de quelques kilogrammes.

Un composé $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ selon la présente invention peut être avantageusement utilisé comme matière active pour l'électrode positive d'une batterie rechargeable, qui
25 constitue un autre objet de la présente invention.

Dans un mode de réalisation particulier, une électrode positive selon la présente invention contient un oxyde de lithium et de vanadium selon la présente invention comme matière active, un matériau conférant des propriétés de conduction électronique et un matériau composite conférant des propriétés de conduction ionique et des propriétés mécaniques.
30 La teneur en matière active est comprise de préférence entre 40 et 90% en masse, plus particulièrement entre 50 et 65% en masse. La teneur en matériau conférant une conduction électronique est comprise de préférence entre 5 et 20% en masse,
35 plus particulièrement entre 10 et 15% en masse. La teneur en matériau composite conférant la conduction ionique et les propriétés mécaniques est comprise de préférence entre 5 et 40% en masse, plus particulièrement entre 25 et 35% en masse.

Le matériau conférant des propriétés de conduction ionique et des propriétés mécaniques à l'électrode positive est constitué par un liant et par un sel de lithium. Le sel de lithium est choisi avantageusement parmi LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiR_FSO_3 , LiCH_3SO_3 , les bisperfluoroalkyl sulfonimidures de lithium, les bis- ou les trisperfluoro-sulfonylméthides de lithium, parmi lesquels le bistrifluorométhylsulfonimide de lithium est particulièrement préféré. Le liant est un liant organique électrochimiquement stable jusqu'à un potentiel de 4 V vs Li. Le liant peut être constitué par un polymère non solvatant et au moins un composé polaire aprotique. Le polymère non solvatant peut être choisi parmi les homopolymères et les copolymères de fluorure de vinylidène, les copolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène, les homopolymères et les copolymères de tétrafluoroéthylène, les homopolymères et les copolymères de N-vinylpyrrolidone, les homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile et les homopolymères et les copolymères de méthacrylonitrile. Le poly(fluorure de vinylidène) est particulièrement préféré. Le composé polaire aprotique peut être choisi parmi les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles. Le polymère non solvatant peut porter des fonctions ioniques. A titre d'exemple d'un tel polymère, on peut citer les sels de polyperfluoroéther sulfonate, dont certains sont commercialisés sous la dénomination Nafion[®], et les sels de polystyrène sulfonate. Le liant du matériau composite conférant des propriétés de conduction ionique et des propriétés mécaniques à l'électrode positive peut en outre être un polymère solvatant, c'est-à-dire un polymère qui comporte des unités solvatantes contenant au moins un hétéroatome choisi parmi le soufre, l'oxygène, l'azote et le fluor. Comme exemples de polymères solvatants, on peut citer les polyéthers de structure linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base de poly(oxyde d'éthylène) ; les copolymères contenant le motif oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène ou allylglycidyléther ; les polyphosphazènes ; les réseaux réticulés à base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ;

les copolymères d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine tels que décrits dans FR-9712952 ; et les réseaux obtenus par polycondensation et portant des groupements qui permettent l'incorporation de groupements réticulables. Les copolymères d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine sont particulièrement préférés comme liant du matériau composite de l'électrode positive conférant la conduction ionique et les propriétés mécaniques.

Le composé conférant des propriétés de conduction électronique est de préférence un noir de carbone qui ne catalyse pas l'oxydation de l'électrolyte à potentiel élevé. De nombreux noirs de carbone du commerce répondent à cette condition. On peut citer en particulier le composé Ensagri Super S[®] commercialisé par la société Chemetals.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, une électrode selon l'invention est constituée par un oxyde de lithium et de vanadium selon l'invention, par du noir de carbone, et par un matériau composite constitué par un poly(oxyde d'éthylène) ou un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'épichlorhydrine et par du bistrifluorométhane sulfonimide de lithium, la proportion de matériau composite étant entre 5 et 40 en masse, de préférence entre 25 et 35% en masse.

Une électrode positive composite selon l'invention peut être élaborée en mélangeant la matière active et le noir de carbone dans une solution du liant dans un solvant approprié, en épandant le mélange obtenu sur un disque métallique servant de collecteur (par exemple un disque d'aluminium), puis en évaporant le solvant à chaud sous atmosphère d'azote. Le solvant est choisi en fonction du liant utilisé. A titre d'exemple, la cyclopentanone et la N-méthylpyrrolidone sont des solvants appropriés pour le liant poly fluorure de polyvinylidène.

Une électrode ainsi constituée peut être utilisée dans une batterie rechargeable au lithium comprenant une électrode positive et une électrode négative séparée par un électrolyte comprenant un sel de lithium en solution dans un solvant, dont le fonctionnement est assuré par la circulation réversible d'ions lithium dans un électrolyte contenant un sel de lithium entre les électrodes. L'un des objets de la présente invention est une telle batterie, caractérisée en ce qu'elle

comprend une électrode positive telle que décrite ci-dessus. Parmi les batteries rechargeables au lithium, on distingue les batteries dont l'anode est constituée par du lithium métallique ou un alliage de lithium, désignées ci-après par 5 "batteries au lithium métallique", et les batteries dites "rocking chair" dont l'anode comprend un liant et un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions lithium à bas potentiel rédox, désignées ci-après par "batteries aux ions lithium".

10 Lors de l'assemblage d'une batterie selon la présente invention, on utilise pour constituer l'électrode positive, un oxyde $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ($0,1 \leq x \leq 0,25$), la batterie ainsi constituée se trouvant à l'état chargé.

Dans une batterie selon la présente invention, l'élec- 15 trolyte comprend au moins un sel facilement dissociable en solution dans un solvant. Parmi les sels utilisés habituellement dans les batteries au lithium métallique ou les batteries aux ions lithium, on peut citer les sels de lithium, par exemple LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiR_FSO_3 , LiCH_3SO_3 , 20 $\text{LiN}(\text{R}_F\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{R}_F\text{SO}_2)_3$ et $\text{LiCF}(\text{R}_F\text{SO}_2)_2$, R_F représentant un groupe perfluoroalkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un atome de fluor. Le bistrifluorométhanésulfonimide de lithium est particulièrement préféré.

Le solvant de l'électrolyte peut être constitué par un 25 ou plusieurs composés polaires aprotiques choisis parmi les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles. Le solvant est constitué de préférence par au moins deux carbo- 30 nates choisis parmi le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle et le carbonate de méthyle et d'éthyle.

Dans un autre mode de réalisation, l'électrolyte comprend un polymère solvatant et un sel de lithium tel que 35 défini ci-dessus. Comme exemples de polymères solvatants, on peut citer les polyéthers de structure linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base de poly(oxyde d'éthylène) ; les copolymères contenant le motif oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène ou allylglycidyléther ; les polyphos-

phazènes ; les réseaux réticulés à base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ; les copolymères d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine tels que décrits dans FR-9712952 ; et les réseaux obtenus par polycondensation et portant des groupements qui permettent l'incorporation de groupements réticulables. On peut également citer les copolymères à blocs dans lesquels certains blocs portent des fonctions qui ont des propriétés rédox. Bien entendu, la liste ci-dessus n'est pas limitative, et tous les polymères présentant des propriétés solvatantes peuvent être utilisés. L'électrolyte peut en outre contenir un mélange d'un composé liquide aprotique polaire choisi parmi les composés polaires aprotiques cités ci-dessus et d'un polymère solvatant. Il peut comprendre de 2 à 98% en volume de solvant liquide, suivant que l'on souhaite un électrolyte plastifié avec une faible teneur en composé aprotique polaire, ou un électrolyte gélifié avec une teneur élevée en composé aprotique polaire. Lorsque le solvant polymère de l'électrolyte porte des fonctions ioniques, le sel de lithium est facultatif.

Le solvant de l'électrolyte peut également contenir un polymère polaire non solvatant comprenant des unités contenant au moins un hétéroatome choisi parmi le soufre, l'oxygène, l'azote et le fluor. Un tel polymère non solvatant peut être choisi parmi les homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile, les homopolymères et les copolymères de fluorovinylidène, et les homopolymères et les copolymères de N-vinylpyrrolidone. Le polymère non solvatant peut en outre être un polymère portant des substituants ioniques, et notamment un sel de polyperfluoroéther sulfonate (tel qu'un Nafion[®] précité par exemple) ou un sel de polystyrène sulfonate. Lorsque l'électrolyte contient un polymère non solvatant, il est nécessaire qu'il contienne en outre au moins un composé polaire aprotique tel que défini précédemment ou au moins un polymère solvatant tel que défini précédemment. La présence d'un sel facilement dissociable est nécessaire lorsque le polymère présent dans l'électrolyte ne comporte pas de substituants ioniques.

Dans un autre mode de réalisation, l'électrolyte de la batterie de la présente invention peut être un solide

conducteur inorganique, choisi parmi les composés désignés habituellement par Lisicon, c'est-à-dire des solutions solides $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_3\text{YO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{Y} = \text{P}$ ou As ou V), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{AO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{A} = \text{Mo}$ ou S), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-LiZO}_2$ (5 $\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{Z} = \text{Al}$ ou Ga ou Cr), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{BXO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{B} = \text{Ca}$ ou Zn), $\text{LiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{LiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\text{LiF-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ ou $\text{LiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PON}$.

Bien entendu, l'électrolyte d'une batterie de la présente invention peut contenir en outre les additifs 10 utilisés de manière classique dans ce type de matériau, et notamment un plastifiant, une charge, d'autres sels, etc.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, l'électrolyte est constitué par solution solide de bistrifluorométhane sulfonimide de lithium (LiTFSI) dans le 15 polyoxyéthylène ou dans un copolymère d'oxyéthylène et d'épichloridrine, contenant éventuellement une charge inorganique telle que par exemple la magnésie (MgO). La proportion massique de polymère est comprise entre 70 et 90% (de préférence entre 80 et 85%). La proportion massique de 20 LiTFSI est comprise entre 10 et 30% (de préférence entre 15 et 20%) et la proportion massique en charge inorganique est inférieure à 30% (de préférence inférieure à 15%).

L'électrode négative d'une batterie selon l'invention est constituée par du lithium métallique ou un alliage de 25 lithium qui peut être choisi parmi les alliages $\beta\text{-LiAl}$, $\gamma\text{-LiAl}$, Li-Pb (par exemple Li_7Pb_2), Li-Cd-Pb , Li-Sn , Li-Sn-Cd , Li-Sn dans différentes matrices, notamment des matrices oxygénées ou des matrices métalliques (par exemple Cu , Ni , Fe , Fe-C), Li-Al-Mn . L'électrode négative peut en outre être 30 une électrode composite du type $\text{Li/Li}_3\text{N}$ ou $\text{Li}_x\text{Pb-polyparaphénylène}$.

Lorsque la batterie selon l'invention est une batterie aux ions lithium, elle comprend une électrode composite négative constituée par un liant et un matériau capable d'insérer 35 de manière réversible des ions lithium à bas potentiel rédox, ledit matériau composite étant lithié au cours d'une étape préliminaire. Un tel matériau peut être choisi parmi les matériaux carbonés, naturels ou de synthèse. Ces matériaux carbonés peuvent être par exemple un coke de pétrole, un

graphite, un whisker de graphite, une fibre de carbone, un méso carbone micro grains, (désigné usuellement par meso carbon micro bead), un coke de brai (désigné usuellement par pitch coke), un coke aiguille (désigné usuellement par needle coke). Le matériau capable d'insérer de manière réversible des ions lithium à bas potentiel rédox peut en outre être choisi parmi les oxydes tels que par exemple Li_xMoO_2 , Li_xWO_2 , $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_xTiO_2 ou parmi les sulfures tels que par exemple $\text{Li}_9\text{Mo}_6\text{S}_6$ et LiTiS_2 ou parmi les oxysulfures. On peut également utiliser des composés permettant de stocker réversiblement le lithium à bas potentiel, tels que des vanadates amorphes (par exemple Li_xNiVO_4), les nitrures (par exemple $\text{Li}_{2,6-x}\text{Co}_{0,4}\text{N}$, $\text{Li}_{2+x}\text{FeN}_2$, $\text{Li}_{7+x}\text{MnN}_4$), les phosphures (par exemple $\text{Li}_{9-x}\text{VP}_4$), les arséniures (par exemple $\text{Li}_{9-x}\text{VAs}_4$) et les oxydes à décomposition réversible (par exemple CoO , CuO , Cu_2O). Le liant est un liant organique stable électrochimiquement dans le domaine de fonctionnement de l'électrode négative. A titre d'exemple, on peut citer les homopolymères du fluorure de polyvinylidène ou un copolymère éthylène propylène diène. Un poly(fluorure de polyvinylidène) est particulièrement préféré. Une électrode composite négative peut être élaborée en introduisant le composé carboné dans une solution du liant dans un solvant polaire aprotique, en épandant le mélange obtenu sur un disque de cuivre servant de collecteur, puis en évaporant le solvant à chaud sous atmosphère d'azote.

Une batterie selon l'invention comprenant un électrolyte solide peut se présenter sous la forme d'une succession de couches constituées respectivement par le matériau de l'électrode positive selon l'invention et son collecteur de courant, l'électrolyte solide, et l'électrode négative et éventuellement son collecteur de courant.

Une batterie selon l'invention comprenant un électrolyte liquide peut également se présenter sous forme d'une succession de couches constituées respectivement par le matériau de l'électrode positive selon l'invention et son collecteur de courant, un séparateur imbibé par l'électrolyte liquide, et le matériau constituant l'électrode négative et éventuellement son collecteur de courant.

L'utilisation comme matière active d'un oxyde de vanadium et de lithium selon l'invention améliore de manière considérable la capacité et la tenue en cyclage de la batterie, par rapport aux oxydes de lithium et de vanadium de l'art antérieur.

La présente invention est illustrée plus en détail par les exemples donnés ci-après auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Exemple 1

10 Préparation d'un composé $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ selon l'invention

On a introduit dans une Pulvérisette 472 mg de poudre de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ et 70 mg de poudre de Li_2CO_3 et on a mélangé pendant 5 min à une vitesse de 200 tr/min. On a ensuite introduit les poudres mélangées dans un réacteur et on a chauffé à 580°C pendant 10 h. Le produit résultant a été introduit dans la Pulvérisette et soumis à un mélangeage à 200 tr/min pendant 5 min en vue de décompacter les particules de poudres.

Un deuxième échantillon d'oxyde été préparé dans les mêmes conditions, mais en chauffant le mélange de poudre à 570°C au lieu de 580°C .

Préparation de composés $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ à titre comparatif

A titre comparatif, on a préparé des composés $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ dans les conditions indiquées ci-dessus, successivement aux températures suivantes : 500°C , 520°C , 560°C , 590°C et 600°C .

25 Analyse des produits obtenus

La composition du produit obtenu dans chaque cas a été déterminée par diffraction des rayons X. Les diagrammes sont en accord avec la fiche PDF n° 80-0071 correspondant à $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ et aucune impureté n'est détectée. Le diagramme de diffraction des rayons X (radiation $\text{CuK}\alpha$: $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) du produit selon l'invention est représenté sur la figure 1.

La morphologie du composé selon l'invention et des composés préparés à titre comparatif a été observée avec un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 6400F. La microphotographie obtenue pour le composé préparé à 580°C au grossissement 3000 est représentée sur la figure 2. Elle montre la morphologie en bâtonnets monocristallins ayant une longueur L comprise entre 5 et $30 \mu\text{m}$, une largeur l comprise

entre 0,5 et 2 μm , et une épaisseur e comprise entre 0,5 et 2 μm . Une analyse réalisée par granulométrie Laser sur l'appareil LS130 de la société Coultronics indique une distribution de la taille moyenne des particules entre 1 et 5 10 μm avec une valeur moyenne de l'ordre de 3,5 μm . Des résultats identiques sont observés pour le composé selon l'invention préparé à 570°C.

La morphologie des oxydes préparés à titre comparatif est la suivante :

- 10 • Oxyde préparé à 500°C : grains inhomogènes en forme et en taille, constitués de petits bâtonnets polycristallins de taille de l'ordre du micron pour leur plus grande longueur.
- Oxyde préparé à 520°C : grains inhomogènes en forme et en 15 taille, constitués de petits bâtonnets polycristallins de l'ordre du micron pour leur plus grande longueur.
- Oxyde préparé à 560°C : grains inhomogènes en forme et en taille, constitués de bâtonnets polycristallins entre 1 et 5 μm de longueur
- 20 • Oxyde préparé à 590°C : très proche de celle de l'oxyde préparé à 580°C mais avec un frittage de la poudre.
- Oxyde préparé à 600°C (point de fusion de l'oxyde) : obtention d'un bloc fondu constitué de cristaux entremêlés de longueur supérieure ou égale à 20 μm .

25

Exemple 2

Préparation d'un composé $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ selon l'invention

On a introduit dans un mélangeur VMI/RAYNERI de type R51 4,72 kg de poudre de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ et 0,70 kg de poudre de Li_2CO_3 et on a mélangé pendant 15 min à une vitesse de 80 tr/min. On a 30 ensuite introduit les poudres mélangées dans un réacteur et on a chauffé à 580°C pendant 10 h. Le produit résultant a été introduit dans le mélangeur et soumis à un mélangeage à 80 tr/min pendant 15 min en vue de décompacter les particules de poudres.

35 Analyse du produit obtenu

Le diagramme de diffraction des rayons X du produit obtenu est en accord avec la fiche PDF n°80-0071 correspondant à $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ et aucune impureté n'est détectée.

La morphologie du composé préparé a été observée avec un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 6400F. L'oxyde obtenu présente une morphologie en bâtonnets monocristallins ayant une longueur L comprise entre 5 et 5 30 μm , une largeur ℓ comprise entre 0,5 et 2 μm , et une épaisseur e comprise entre 0,5 et 2 μm .

Une analyse a été réalisée par granulométrie Laser sur l'appareil LS130 de Coultronics. Elle indique une distribution de la taille moyenne des particules entre 1 et 10 μm 10 avec un maximum de l'ordre de 3,5 μm .

Exemple 3

Utilisation du composé $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ dans une batterie à électrolyte liquide

Les composés $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ obtenus respectivement à 580°C et 15 à 571°C selon le procédé décrit dans l'exemple 1 ont été utilisés comme matière active de cathode dans une batterie à vis de laboratoire fonctionnant à température ambiante et ayant la structure suivante :

$\text{Li} / (\text{EC} + \text{DMC} + \text{LiPF}_6) / \text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8 + \text{carbone} + \text{liant}$

20 L'anode est une plaque de lithium. Le solvant de l'électrolyte est constitué par un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle dans les proportions 2/1.

Dans une première série d'essais, on a mesuré la capacité à trois régimes de décharge pour deux batteries 25 contenant le composé $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ de l'invention préparé selon l'exemple 1 par chauffage respectivement à 580°C et à 570°C, et pour des batteries contenant les composés préparés à titre comparatif tel que décrit dans l'exemple 1. Pour chacun des oxydes, on a monté une batterie comprenant comme matière 30 active de cathode ledit oxyde. La capacité C (exprimée en Ah/kg) a été déterminé à différents régimes de cyclage, pour chacune des batteries. Les résultats sont représentés sur la figure 3. Les points représentés par \circ correspondent à la 1^{ère} décharge à un régime de décharge de $C/20$, les points 35 représentés par \square correspondent à la 2^{ème} décharge à un régime de décharge de $C/20$, les points représentés par \diamond correspondent à la 10^{ème} décharge à un régime de $C/5$. Il apparaît clairement que la capacité diminue fortement dès que

la température de préparation de l'oxyde de lithium et de vanadium s'écarte de l'intervalle de température requis pour le procédé de la présente invention.

Dans une deuxième série d'essais comparatifs, on a monté
5 deux batteries similaires à celle de l'invention, en utilisant comme matière active de la cathode, pour l'une un oxyde de lithium et de vanadium obtenu par chauffage d'un mélange de $V_2O_5-\alpha$ et de Li_2CO_3 à $580^\circ C$ suivi d'un broyage, et pour l'autre un oxyde de lithium et de vanadium obtenu par broyage
10 et compactage des réactifs, chauffage à $580^\circ C$, puis rebroyage. La variation de la capacité C (en Ah/kg) en fonction du nombre de cycle N est représentée sur la figure 4. Sur cette figure, la courbe (a) correspond à une batterie selon l'invention, la courbe (b) correspond à la batterie comprenant
15 l'oxyde soumis à un broyage, la courbe (c) correspond à la batterie comprenant l'oxyde obtenu par broyage des réactifs, compactage, chauffage et rebroyage. Les trois premiers cycles ont été effectués à un régime de décharge de C/20, les cycles suivants à un régime de C/5. Il apparaît clairement
20 que l'absence de broyage et de compactage avant le chauffage et l'absence de broyage après le chauffage sont indispensables pour conserver une capacité plus élevée en cyclage.

Exemple 4

Utilisation du composé $Li_{1,1}V_3O_8$ dans une batterie à
25 électrolyte polymère

On a réalisé une pile rechargeable au lithium à électrolyte polymère.

L'électrolyte est un film ayant une épaisseur de $30\ \mu m$, constitué par le LiTFSI (20% en masse) en solution dans un
30 polymère d'oxyde d'éthylène (70% en masse), et un oxyde de magnésium (10% en masse). Le film d'électrolyte est obtenu par extrusion. L'anode est une feuille de lithium ayant une épaisseur de $50\ \mu m$. La cathode est une cathode composite de sous forme d'un film ayant une épaisseur de $30\ \mu m$ et obtenu
35 par extrusion, et elle comprend environ 54% d'oxyde de vanadium $Li_{1,1}V_3O_8$ obtenu à $580^\circ C$ selon le procédé de l'exemple 1, environ 14% de noir d'acétylène, environ 24% d'un polymère d'oxyde d'éthylène et environ 8% de LiTFSI, les proportions

étant exprimées en masse. La cathode, qui a une surface voisine de 4500 cm², a été laminée sur un collecteur à base d'aluminium de 15 µm. La batterie a été assemblée par enroulement et pressage des différents films à chaud à 60°C.

5 La batterie ainsi formée est cyclée sous une température de 90°C. Le courant de charge est de C/4 et le courant de décharge est de C/1,5. L'évolution de la capacité C (en Ah/kg) en fonction du nombre de cycles N est représentée sur la figure 5. Il apparaît que l'oxyde de vanadium $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$
10 fournit, pour 100 % de profondeur de décharge, une capacité constante de 180 Ah.kg⁻¹ de matière active, soit une énergie de 450 Wh/kg de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ (potentiel moyen ~ 2,5 V). On obtient une projection de fin de vie (définie comme le nombre de cycles après lequel une décharge ponctuelle complète ne
15 permet de récupérer que 80% de la capacité initiale) supérieure à 1350 cycles.

Revendications

1. Oxyde de lithium et de vanadium qui répond à la formule $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ dans laquelle $0,1 \leq x \leq 0,25$, qui a une structure cristalline monoclinique, et qui est caractérisé en ce qu'il est constitué de grains non agglomérés en forme de bâtonnets monocristallins :

- qui ont une longueur L comprise entre 1 et $100 \mu\text{m}$, une largeur ℓ telle que $4 < L/\ell < 100$, et une épaisseur e telle que $4 < L/e < 100$, avec $e < \ell$;

10 - dont l'axe d'allongement est l'axe b de la maille monoclinique.

2. Oxyde selon la revendication 1, caractérisé en ce que les dimensions respectives des grains sont telles que $10 < L/\ell < 50$, et $10 < L/e < 50$.

15 3. Procédé pour la préparation d'un oxyde de lithium et de vanadium selon la revendication 1, consistant à faire réagir au moins un précurseur de Li avec au moins un précurseur de vanadium, caractérisé en ce que :

20 - on introduit dans un mélangeur le(s) précurseur(s) de Li et le(s) précurseur(s) de V en poudre dans les proportions stœchiométriques $\text{Li}/\text{V} = (1+x)/3$;

- on effectue le mélangeage dans des conditions telles que, après le mélangeage, la densité du mélange obtenu est inférieure à 1,5 et les dimensions des grains de poudre sont telles que leur longueur soit supérieure à $1 \mu\text{m}$, leur largeur soit supérieure à $0,1 \mu\text{m}$ et leur épaisseur soit supérieure à $0,1 \mu\text{m}$;

25 - on porte le mélange obtenu à une température comprise entre 565°C et 585°C et l'on maintient cette température pendant une durée comprise entre 30 min et 10 h ;

- on effectue une désagglomération du produit obtenu pour séparer les grains de poudre sans les broyer.

35 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le précurseur de lithium est un sel de lithium ou un oxyde de lithium.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le précurseur de lithium est choisi parmi Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiOH , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et Li_2O , ou parmi l'acétate de lithium, l'acétylacétonate de lithium, le stéarate de lithium, le

formiate de lithium, l'oxalate de lithium, le citrate de lithium, le lactate de lithium, le tartrate de lithium, le pyruvate de lithium.

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le précurseur de vanadium est un sel de vanadium ou un oxyde de vanadium.

7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le précurseur de vanadium est choisi parmi $V_2O_5-\alpha$, NH_4VO_3 , V_2O_4 et V_2O_3 .

8. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le précurseur de lithium est un composé mixte de Li et de V.

9. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le chauffage est effectué à une température entre $575^\circ C$ et $585^\circ C$.

10. Electrode positive pour batterie au lithium, caractérisée en ce qu'elle contient comme matière active un oxyde de lithium et de vanadium selon l'une des revendications 1 ou 2.

11. Electrode selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un matériau conférant des propriétés de conduction électronique et un matériau composite conférant des propriétés de conduction ionique et des propriétés mécaniques.

12. Electrode selon la revendication 10, caractérisée en ce que la teneur en matière active est de 40 à 90% en masse.

13. Electrode selon la revendication 11, caractérisée en ce que la teneur en matériau conférant des propriétés de conduction électronique est de 5% et 20% en masse.

14. Electrode selon la revendication 11, caractérisée en ce que la teneur en matériau composite conférant la conduction ionique et les propriétés mécaniques est entre 5% et 40 % en masse.

15. Electrode selon la revendication 11, caractérisée en ce que le matériau composite conférant la conduction ionique et les propriétés mécaniques est constitué d'une part par un sel de lithium et d'autre part par un liant constitué

par un polymère non solvatant et au moins un composé polaire aprotique.

16. Electrode selon la revendication 11, caractérisée en ce que le matériau composite conférant la conduction ionique et les propriétés mécaniques est constitué d'une part par un sel de lithium et d'autre part par un liant constitué par un polymère solvatant.

17. Electrode selon la revendication 16, caractérisée en ce que le polymère solvatant est un copolymère d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine.

18. Electrode selon la revendication 11, caractérisée en ce que le matériau conférant la conduction électronique est un noir de carbone.

19. Batterie rechargeable au lithium comprenant une électrode positive et une électrode négative séparée par un électrolyte comprenant un sel de lithium en solution dans un solvant, dont le fonctionnement est assuré par la circulation réversible d'ions lithium entre les électrodes, caractérisée en ce que l'électrode positive est une électrode selon l'une des revendications 10 à 18.

20. Batterie selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'électrolyte contient un sel de lithium choisi parmi LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiR_FSO_3 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{R}_F\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{R}_F\text{SO}_2)_3$ et $\text{LiCF}(\text{R}_F\text{SO}_2)_2$, R_F représentant un groupe perfluoroalkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un atome de fluor.

21. Batterie selon la revendication 19, caractérisée en ce que le solvant de l'électrolyte est un composé polaire aprotique choisi parmi les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles.

22. Batterie selon la revendication 19, caractérisée en ce que le solvant de l'électrolyte est un polymère solvatant.

23. Batterie selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'électrolyte est constitué par une solution solide de bistrifluorométhane sulfonimide de lithium (LiTFSI) dans un polyoxyéthylène ou dans un copolymère d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine, contenant éventuellement une charge inorganique.

24. Batterie selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'électrode négative est constituée par du lithium métallique, ou par un alliage de lithium qui peut être choisi parmi les alliages β -LiAl, γ -LiAl, Li-Pb, Li-Cd-Pb, Li-Sn, 5 Li-Sn-Cd, Li-Sn dans différentes matrices, notamment des matrices oxygénées ou des matrices métalliques (par exemple Cu, Ni, Fe, Fe-C), Li-Al-Mn. L'électrode négative peut en outre être une électrode composite du type Li/Li₃N ou Li_xPb-polyparaphénylène.

10 25. Batterie selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'électrode négative est une électrode composite constituée par un liant et un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions lithium à bas potentiel rédox, ledit matériau composite étant lithié au cours d'une étape 15 préliminaire.

26. Batterie selon la revendication 22, caractérisée en ce qu'elle est formée par une succession de couches constituées respectivement par le matériau de l'électrode positive et son collecteur de courant, l'électrolyte constitué par un 20 sel de lithium en solution dans un polymère solvatant, et l'électrode négative et éventuellement son collecteur de courant.

27. Batterie selon la revendication 21, caractérisée en ce qu'elle est formée par une succession de couches constituées respectivement par le matériau de l'électrode positive et son collecteur de courant, un séparateur imbibé par 25 l'électrolyte liquide, et le matériau constituant l'électrode négative et éventuellement son collecteur de courant.

Fig. 1

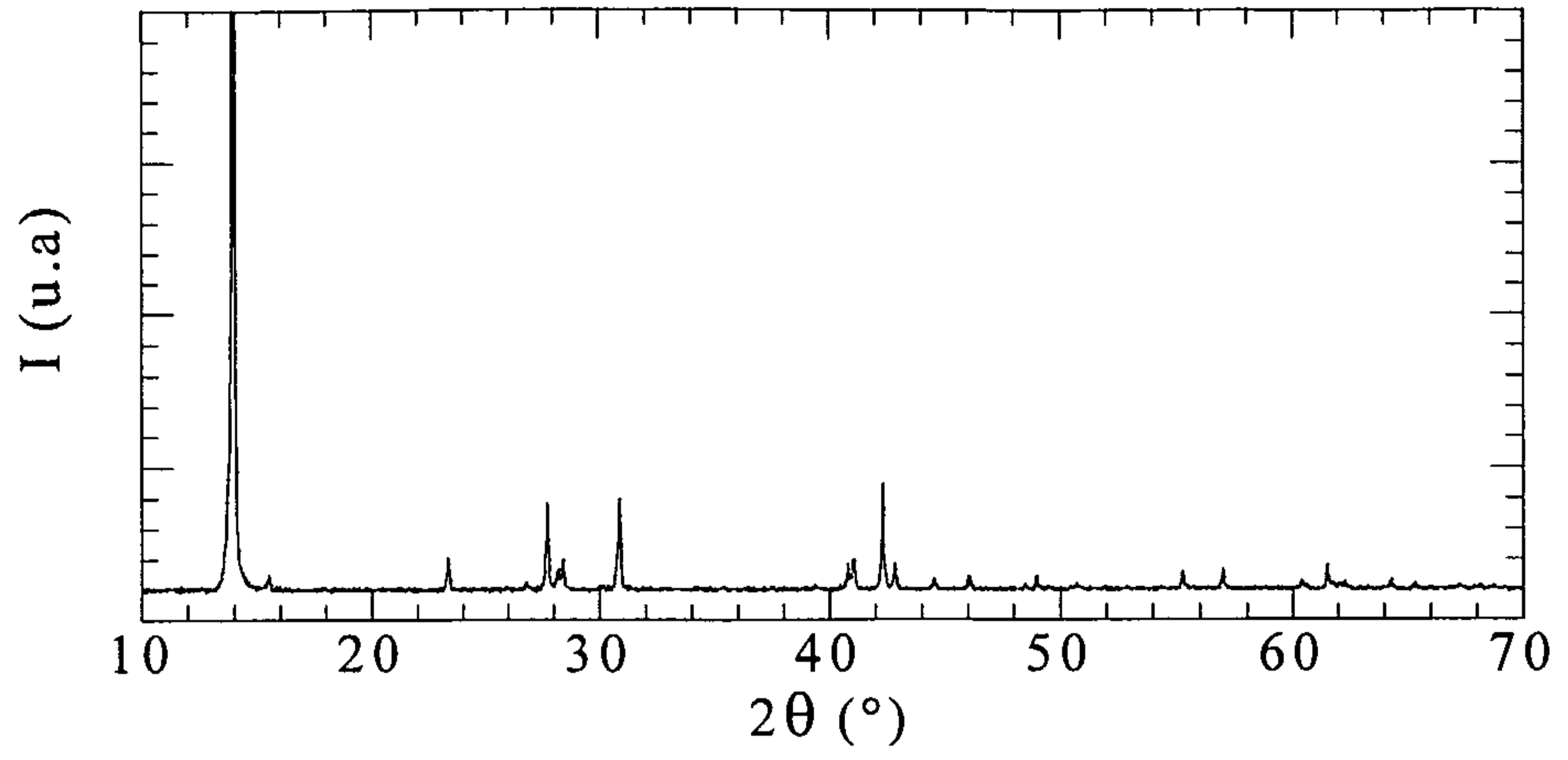


Fig. 2

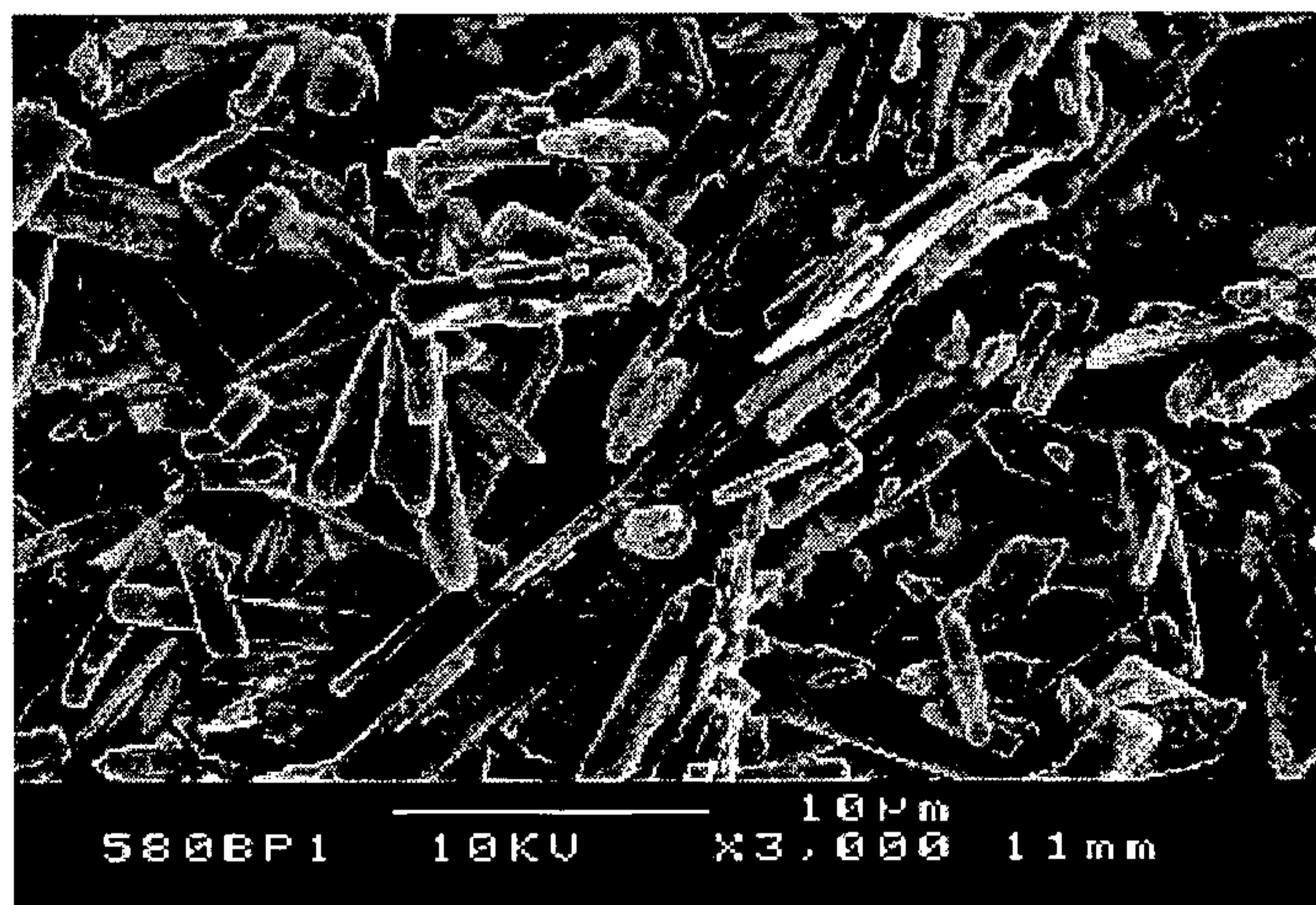


Fig. 3

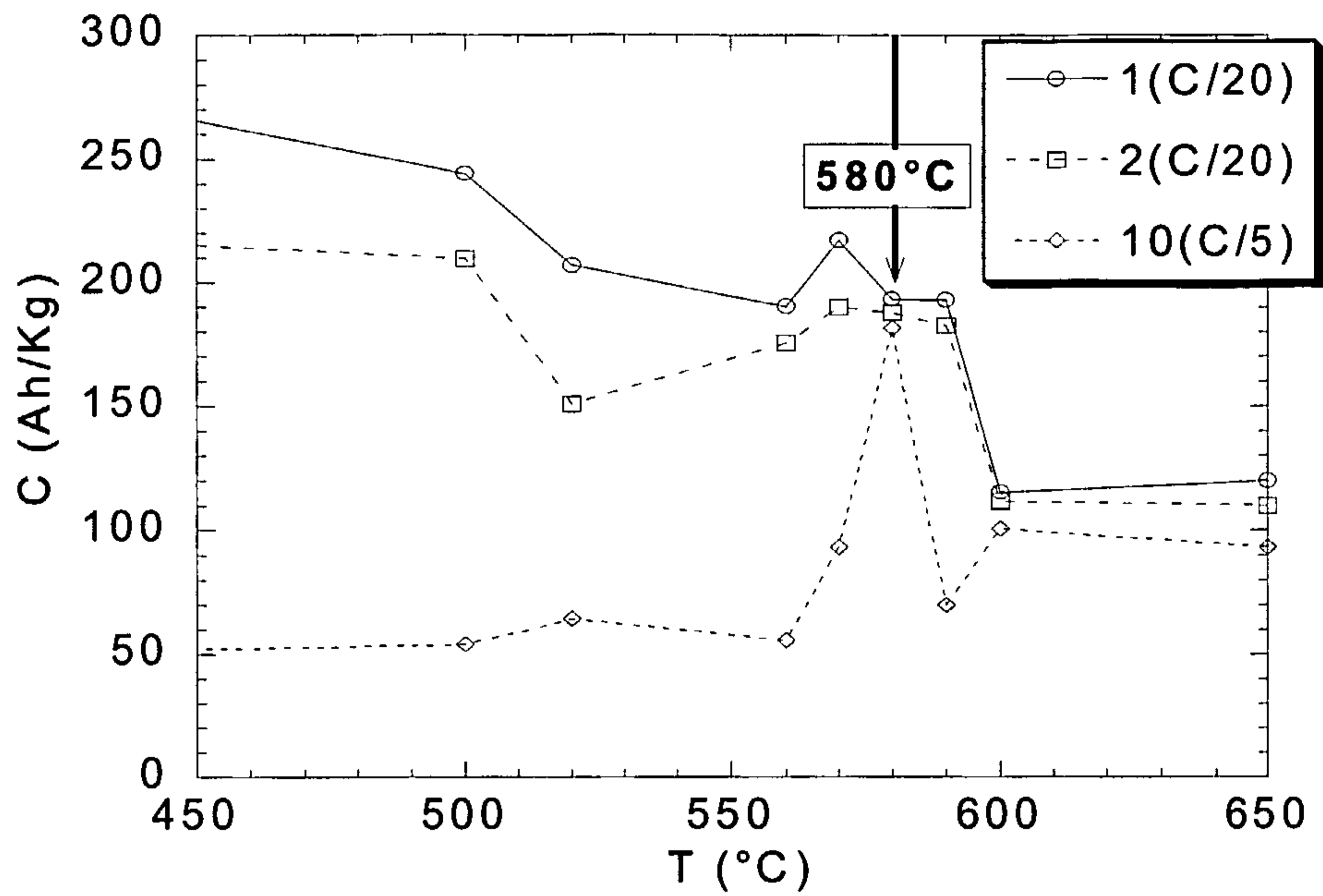


Fig. 4

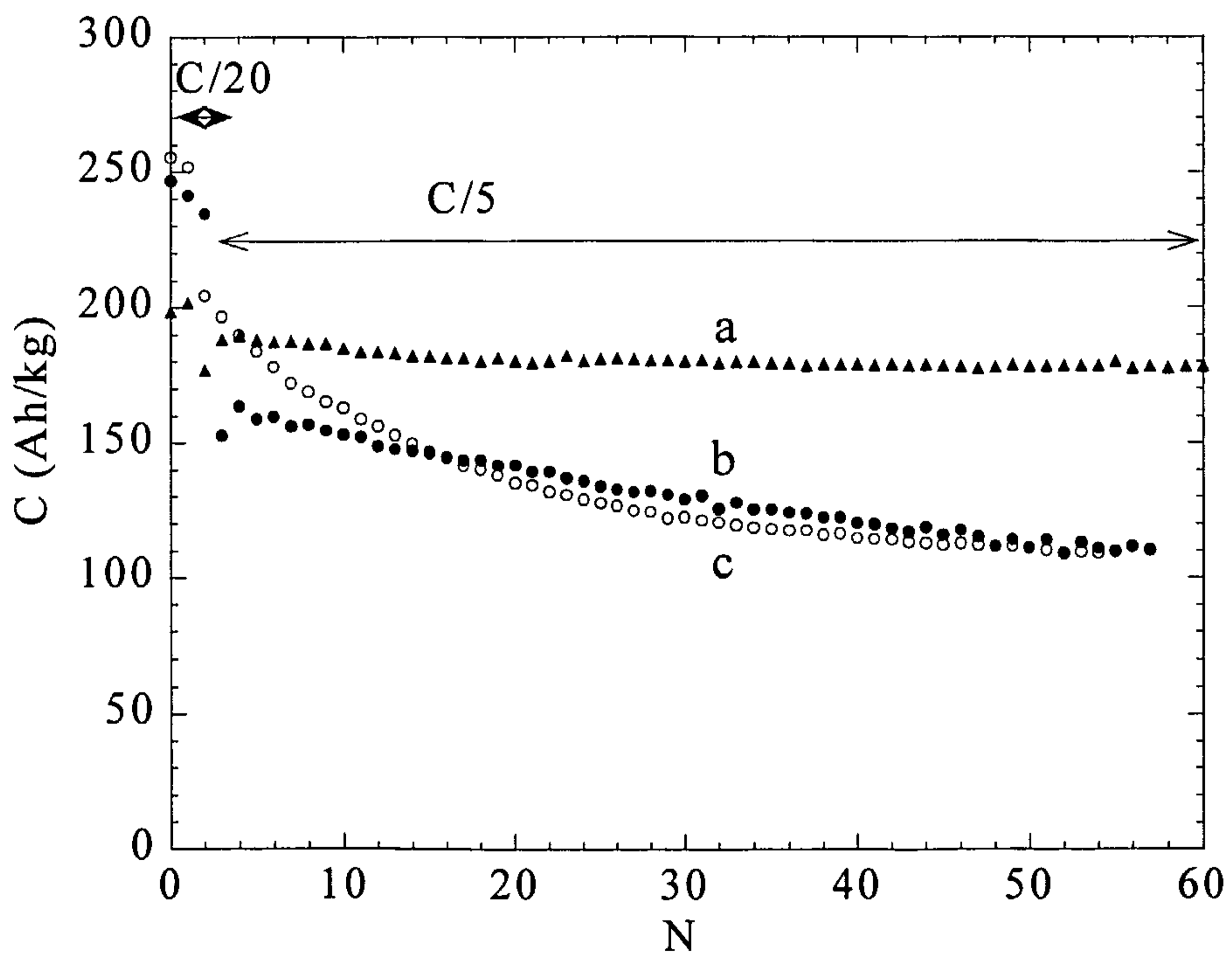


Fig. 5

