(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 107 615***
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **20 01759**

(51) Int Cl[8] : ***H 01 M 4/48*** *(2019.12), H 01 M 4/505, H 01 M 4/525, H 01 M 4/131, H 01 M 10/052, H 01 M 4/139*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

(54) Matériau d'électrode pour cathode d'élément électrochimique lithium-ion.

(22) **Date de dépôt :** 21.02.20.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 27.08.21 Bulletin 21/34.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 03.06.22 Bulletin 22/22.

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

Se reporter à la fin du présent fascicule

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

(○) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *SAFT SAS* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** MORTEMARD DE BOISSE Benoît et DILLAY Valérie.

(73) **Titulaire(s) :** SAFT SAS.

(74) **Mandataire(s) :** Cabinet Hirsch & Associés.

FR 3 107 615 - B1

Description

Titre de l'invention : Matériau d'électrode pour cathode d'élément électrochimique lithium-ion

Domaine technique

[0001] La présente invention se rapporte au domaine des matériaux actifs pour électrodes positives (cathodes) d'éléments électrochimiques de type lithium-ion, ainsi qu'au domaine des procédés de préparation de tels matériaux actifs.

ETAT DE LA TECHNIQUE

[0002] Dans un élément électrochimique, une matière active est une matière qui participe aux réactions électrochimiques pour produire de l'énergie électrique lorsque l'élément électrochimique se décharge. Les oxydes lamellaires lithiés de métaux de transition de structure dite « O3 » sont connus comme matière active cathodique utilisable dans l'électrode positive d'éléments électrochimiques au lithium. Des oxydes lamellaires de métaux de transition couramment utilisés sont :

- les oxydes mixtes $Li(Ni,Mn,Co)O_2$, connus sous la dénomination NMC ;
- les oxydes mixtes $Li(Ni,Co,Al)O_2$, connus sous la dénomination NCA.

[0003] Ces oxydes de métaux de transition sont dits lamellaires car ils sont constitués d'un empilement de feuillets de formule MO_2, où M désigne un ou plusieurs éléments de transition. Chaque feuillet est constitué de l'association d'octaèdres MO_6 partageant leurs arêtes. Le centre de chaque octaèdre est occupé par un élément de transition M et les six sommets de l'octaèdre sont occupés par un atome d'oxygène. Le lithium est intercalé entre les feuillets MO_2. Au cours de la charge de l'élément électrochimique, il se désintercale des feuillets. Au cours de la décharge de l'élément, il se réintercale entre les feuillets. Lorsqu'il est intercalé entre les feuillets, le lithium occupe les sites octaédriques LiO_6 associés, le centre de chaque octaèdre étant occupé par le lithium et les six sommets de l'octaèdre étant occupés par un atome d'oxygène, commun aux feuillets d'octaèdres MO_6. Selon la position relative des feuillets MO_2, il a été proposé une classification structurale définie par les abréviations O3 et O2 (dits également empilement de type O3 ou de type O2). La structure de ces empilements a notamment été décrite par Claude Delmas et al. dans la revue *Mat. Res. Bull.,* Vol 17, pp. 117-123, 1982 Pergamon Press Ltd. et dans la revue *Physica* 99B (1980), pp. 81-85.

[0004] Pour l'empilement du type O3, les ions Li^+ occupent des sites octaédriques dans des octaèdres partageant uniquement des arêtes avec les octaèdres MO_6 constitutifs de feuillets de formule MO_2. La position des atomes d'oxygène dans les différents feuillets se répète selon un motif de type ABCABCAB.

[0005] Pour l'empilement du type O2, les ions Li^+ occupent des sites octaédriques dans des

octaèdres partageant des faces et des arêtes avec les octaèdres MO_6 constitutifs des feuillets de formule MO_2. La position des atomes d'oxygène dans les différents feuillets se répète selon un motif de type ABCBAB.

[0006] Des travaux de recherche ont récemment porté sur la synthèse et l'étude de matériaux d'électrode positive surlithiés de type O2 (B. Mortemard de Boisse et al., *Journal of the Electrochemical Society***165**(16), A3630-A3633, **2018**).

[0007] La demande de brevet FR 3 061 992 A1 décrit un procédé de préparation d'un matériau d'électrode positive dont le cœur est constitué d'un oxyde lamellaire lithié de type O2 ($Li_{1,2}Mn_{0,6}Ni_{0,2}O_2$), recouvert par un revêtement spécifique à base de carbonate de manganèse.

[0008] Toutefois les coûts élevés pour produire des oxydes lamellaires de type O2 limitent fortement leur utilisation à grande échelle dans les éléments lithium-ion. On cherche donc de nouveaux matériaux d'électrode positive pour éléments lithium-ion.

[0009] Il est également connu d'utiliser comme matière active positive d'un élément lithium-ion des oxydes lithiés de manganèse appartenant à la famille des spinelles, dont le composé le plus connu a pour formule $LiMn_2O_4$. Ce composé bénéficie d'un faible coût mais présente une durée de vie réduite en raison de sa dissolution significative au cours du temps dans l'électrolyte de l'élément électrochimique.

[0010] Les oxydes lamellaires de type O3 ainsi que les oxydes lithiés de manganèse appartenant à la famille des spinelles peuvent présenter une stabilité insuffisante lorsque l'élément électrochimique qui les incorpore est utilisé en cyclage. On recherche donc un moyen d'augmenter la durée de vie d'un élément lithium-ion lorsque celui-ci est utilisé en cyclage.

Résumé de l'invention

[0011] L'invention a pour premier objet un matériau d'électrode comprenant une matière électrochimiquement active choisie dans le groupe consistant en :

- un composé i) de formule $Li_x[M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w]O_2$ (LMO2) et de structure cristalline de type O3, où M, M', M'', M''' et M'''' sont choisis dans le groupe consistant en Li, B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W, Ag, Ta et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' ou M'''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'',M''' et M'''' étant différents les uns des autres; et $0,3\leq x\leq 1$; $0\leq t\leq 1$; $0\leq y\leq 1$; $0\leq z\leq 1$; $0\leq u\leq 1$; $0\leq w\leq 1$; $0,9\leq t+y+z+u+w\leq 1,1$; et $x+t+y+z+u+w<2,1$; ou
- un composé ii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}M'_yM''_zO_{4-\delta}$ (LMO) et de structure cristalline de type spinelle, où M' et M" sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W et Mo; M' et M" étant différents l'un de l'autre, et $1\leq x\leq 1,4$; $0\leq y\leq 0,6$; $0\leq z\leq 0,2$; $0\leq\delta\leq 1$ et

- un mélange des composés i) et ii) ;

caractérisé en ce que ladite matière électrochimiquement active est recouverte au moins partiellement par un oxyde lamellaire métallique lithié répondant à la formule $Li_x[M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w]O_2$ (LMO2) où M, M', M'', M''' et M'''' sont choisis dans le groupe consistant en Li, B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W, Ag, Ta et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' ou M''''soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'',M''' et M'''' étant différents les uns des autres; et $0,3\leq x\leq 1$; $0\leq t\leq 1$; $0\leq y\leq 1$; $0\leq z\leq 1$; $0\leq u\leq 1$; $0\leq w\leq 1$; $0,9\leq t+y+z+u+w\leq 1,1$; et $x+t+y+z+u+w<2,1$ et présentant une structure cristalline de type O2.

[0012] Selon un mode de réalisation, la quantité dudit oxyde lamellaire métallique lithié recouvrant au moins partiellement la matière électrochimiquement active va de 0,1% à 20% en masse par rapport à ladite matière électrochimiquement active.

[0013] Selon un mode de réalisation, la matière électrochimiquement active est un composé i) dans lequel : M est Ni, M' est Mn et M'' est Co , M''' est Li et M'''' est choisi parmi B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W, Ag, Ta et Mo et $0,6\leq x\leq 1$; $0<t\leq 0,5$; $0<y\leq 0,5$; $0<z\leq 0,5$; $0\leq u\leq 1$; $0\leq w\leq 0,2$ et $x+t+y+z+u+w<2,1$.

[0014] Selon un mode de réalisation, la matière électrochimiquement active est un composé i) dans lequel $0,3\leq x\leq 1$ et dans lequel :

- M, M', M'' et M''' sont respectivement Ni, Mn, Co et Li ; $t>0$; $y>0$; $z>0$; $u>0$ ou
- M, M', M'' et M''' sont respectivement Ni, Co, Al et Li ; $t>0$; $y>0$; $z>0$; $u>0$ ou
- M est Mn, M' est Ni, M''' est Li ; $t>0$; $y>0$; $z=0$; $u>0$ et $w=0$.

[0015] Selon un mode de réalisation, la matière électrochimiquement active est un composé i) dans lequel M est Ni, M' est Co, M'' est Al, M''' est Li et M'''' est choisi parmi B, Mg, Zr et Mo et $t\geq 0,5$; $y>0$; $z>0$; $u>0$ et $w>0$.

[0016] Selon une mode de réalisation, la matière électrochimiquement active est un composé ii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}M'_yM''_zO_4$ (LMNO), où au moins M' ou M" est Ni.

[0017] Selon un mode de réalisation, ledit oxyde lamellaire métallique lithié recouvrant au moins partiellement la matière électrochimiquement active est le composé i) tel que défini ci-dessus.

[0018] Selon un mode de réalisation, la matière électrochimiquement active est un composé ii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}Ni_yM''_zO_{4-\delta}$ (LMNO) de structure cristalline de type spinelle, où M" est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W et Mo; et $1\leq x\leq 1,4$; $0\leq y\leq 0,6$; $0\leq z\leq 0,2$; $0\leq\delta\leq 1$; et

l'oxyde lamellaire métallique lithié entourant la matière électrochimiquement active est un composé i) de formule $Li_x[M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w]O_2$ (LMO2) dans lequel M est Mn, M' est Ni et M''' est Li.

[0019] L'invention a pour second objet une électrode comprenant un matériau d'électrode

tel que défini ci-dessus.

[0020] L'invention a pour troisième objet un élément électrochimique au lithium comprenant une électrode positive qui est l'électrode telle que définie ci-dessus.

[0021] L'invention a pour quatrième objet, un procédé de préparation du matériau d'électrode tel que défini précédemment, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

a) mise à disposition d'une solution contenant des cations lithium, des cations sodium et des cations d'un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe consistant en Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ag, Ru, Ta, W, B, Mg, Si, Y et Ca à la condition que la solution contienne des cations d'un ou plusieurs éléments choisis parmi Mn, Co, Ni et Fe ;

b) pulvérisation de ladite solution par atomisation ou par dépôt chimique ou par évaporation ou par flux alternés (ALD), sur une matière électrochimiquement active choisie dans le groupe consistant en :

- un composé i) de formule $Li_x[M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w]O_2$ (LMO2) et de structure cristalline de type O3, où M, M', M'', M''' et M'''' sont choisis dans le groupe consistant en Li, B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W, Ag, Ta et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' ou M''''soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'',M''' et M'''' étant différents les uns des autres; et $0,3\leq x\leq 1$; $0\leq t\leq 1$; $0\leq y\leq 1$; $0\leq z\leq 1$; $0\leq u\leq 1$; $0\leq w\leq 1$; $0,9\leq t+y+z+u+w\leq 1,1$; et $x+t+y+z+u+w<2,1$; ou

- un composé ii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}M'_yM''_zO_{4-\delta}$ (LMO) et de structure cristalline de type spinelle, où M' et M" sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W et Mo; M' et M" étant différents l'un de l'autre, et $1\leq x\leq 1,4$; $0\leq y\leq 0,6$; $0\leq z\leq 0,2$; $0\leq\delta\leq 1$; et

un mélange des composés i) et ii) ;

pour former au moins partiellement autour de la matière électrochimiquement active une couche d'un oxyde lamellaire comprenant du lithium, du sodium et ledit un ou plusieurs éléments de l'étape a);

c) traitement thermique du produit obtenu à l'étape b) pendant 1 à 12 heures à une température comprise entre 500 et 900°C pour obtenir une structure cristalline de type P2 du produit ;

d) échange du sodium présent dans la couche d'oxyde lamellaire de type P2 par du lithium pour obtenir une matière électrochimiquement active recouverte au moins partiellement par un oxyde lamellaire métallique lithié présentant une structure cristalline de type O2.

[0022] Selon un mode de réalisation dudit procédé, ladite matière électrochimiquement active est telle que définie ci-dessus et ledit oxyde lamellaire métallique lithié re-

couvrant au moins partiellement la matière électrochimiquement active est le composé tel que défini ci-dessus.

[0023] Selon un mode de réalisation, la solution de l'étape a) comprend :

- des anions choisis dans le groupe consistant en des acétates, des nitrates, des hydroxydes et des sulfates,
- des cations lithium, des cations sodium et des cations d'éléments de transition de l'étape a).

[0024] La Demanderesse a découvert de façon surprenante que le dépôt d'une couche d'un oxyde lamellaire métallique lithié présentant une structure cristalline de type O2 autour d'un oxyde lamellaire métallique lithié présentant une structure cristalline de type O3 ou autour d'un oxyde lithié de manganèse appartenant à la famille des spinelles permettait d'améliorer significativement la stabilité en cyclage de l'élément.

[0025] Le matériau d'électrode selon l'invention a l'avantage d'être plus économique à fabriquer que ceux de l'art antérieur précédemment cités, car le cœur de ce matériau est constitué par une matière active de structure cristalline O3 ou de type spinelle et non pas d'une matière active de structure cristalline O2. En effet, dans le matériau de l'invention, seul le revêtement présente une structure cristalline de type O2. De plus, contrairement aux revêtements classiques, le revêtement selon l'invention présente la particularité de pouvoir être également électrochimiquement actif. Par conséquent, le matériau d'électrode selon l'invention permet de réduire les coûts de fabrication tout en améliorant de manière significative les propriétés électrochimiques de l'électrode.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0026] [Fig.1] est une représentation schématique des structures cristallines de type O3, P2 et O2 dans laquelle sont représentés les éléments suivants :

(1) les atomes d'oxygène,

(2) les métaux de transition,

(3) les feuillets comprenant les métaux de transition,

(4) les interfeuillets situés entre les feuillets de métaux de transition et comprenant le lithium ou le sodium.

[0027] [Fig.2] est une représentation schématique d'un matériau d'électrode comprenant un cœur de matière active (I) de structure cristalline O3 ou de type spinelle, recouvert par une couche d'un oxyde lamellaire métallique lithié (II) de structure cristalline O2.

[0028] [Fig.3] est un graphique comparant l'évolution de la capacité en décharge d'un élément dont la cathode comprend une matière active de type LNMO recouverte d'un oxyde lamellaire métallique de type O2 (B) avec l'évolution de la capacité en décharge d'un élément dont la cathode comprend une matière active de type LNMO non recouverte d'un oxyde lamellaire métallique de type O2 (A).

[0029] DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION

[0030] L'invention a pour premier objet un matériau d'électrode comprenant une matière électrochimiquement active choisie dans le groupe consistant en :

- un composé i) de formule $Li_x[M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w]O_2$ (LMO2) et de structure cristalline de type O3, où M, M', M'', M''' et M'''' sont choisis dans le groupe consistant en Li, B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W, Ag, Ta et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' ou M''''soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'',M''' et M'''' étant différents les uns des autres; et $0,3\leq x\leq 1$; $0\leq t\leq 1$; $0\leq y\leq 1$; $0\leq z\leq 1$; $0\leq u\leq 1$; $0\leq w\leq 1$; $0,9\leq t+y+z+u+w\leq 1,1$; et $x+t+y+z+u+w<2,1$; ou

- un composé ii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}M'_yM''_zO_{4-\delta}$ (LMO) et de structure cristalline de type spinelle, où M' et M" sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W et Mo; M' et M" étant différents l'un de l'autre, et $1\leq x\leq 1,4$; $0\leq y\leq 0,6$; $0\leq z\leq 0,2$; $0\leq\delta\leq 1$ et

- un mélange des composés i) et ii) ;

caractérisé en ce que ladite matière électrochimiquement active est recouverte au moins partiellement par un oxyde lamellaire métallique lithié répondant à la formule $Li_x[M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w]O_2$ (LMO2) où M, M', M'', M''' et M'''' sont choisis dans le groupe consistant en Li, B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W, Ag, Ta et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' ou M''''soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'',M''' et M'''' étant différents les uns des autres; et $0,3\leq x\leq 1$; $0\leq t\leq 1$; $0\leq y\leq 1$; $0\leq z\leq 1$; $0\leq u\leq 1$; $0\leq w\leq 1$; et $0,9\leq t+y+z+u+w\leq 1,1$; $x+t+y+z+u+w<2,1$ et présentant une structure cristalline de type O2. Selon un mode de réalisation $t+y+z+u+w=1$.

[0031] Le terme « structure cristalline de type O3 » désigne une structure cristalline dans laquelle les ions Li^+ occupent des sites octaédriques, c'est-à-dire les centres d'octaèdres LiO_6, ces octaèdres partageant uniquement des arêtes avec les octaèdres MO_6 constitutifs des feuillets de formule MO_2, où M désigne un élément de transition. Les octaèdres LiO_6 sont associés et forment des interfeuillets entre les feuillets de formule MO_2. La position des atomes d'oxygène des différents feuillets se répète selon un motif de type ABCABCAB, etc.

[0032] Le terme « structure cristalline de type O2 » désigne une structure cristalline dans laquelle les ions Li^+ occupent les sites octaédriques LiO_6, ces octaèdres partageant des faces et des arêtes avec les octaèdres MO_6 constitutifs des feuillets de formule MO_2, où M désigne un élément de transition. Les octaèdres LiO_6 sont associés et forment des interfeuillets entre les feuillets de formule MO_2. La position des atomes d'oxygène des différents feuillets se répète selon un motif de type ABCBAB, etc.

[0033] Le terme « structure cristalline de type spinelle » désigne une structure cristalline de

composition type AB_2O_4 dont les atomes d'oxygène forment un empilement cubique face centrée ABCABC et dans laquelle le cation A occupe un huitième des sites tétraédriques dont les 4 sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et dans laquelle les cations B occupent la moitié des sites octaédriques dont les six sommets sont occupés par des atomes d'oxygène.

[0034] Les empilements de feuillets des structures cristallines O3 et O2 sont schématisés à la [Fig.1].

[0035] La formation d'une couche d'un oxyde lamellaire métallique de structure cristalline de type O2 autour de la matière électrochimiquement active permet d'augmenter la durée de vie de l'élément en cyclage. Ladite matière électrochimiquement active peut être partiellement ou entièrement recouverte par ledit oxyde lamellaire métallique lithié de structure cristalline O2. L'oxyde lamellaire métallique lithié de structure cristalline O2 peut recouvrir au moins 50% ou au moins 70% ou au moins 90% ou au moins 95% de la surface de la matière électrochimiquement active.

[0036] En fonction du procédé mis en œuvre pour synthétiser ledit oxyde lamellaire métallique lithié, celui-ci peut présenter une structure cristalline de type O2 selon l'une des configurations suivantes :

- les ions lithium peuvent être présents uniquement au niveau des interfeuillets c'est-à-dire entre les feuillets de formule MO_2, dans ce cas $0,3 \leq x \leq 1$ et aucun des éléments M, M', M'', M''' ou M'''' ne correspond au lithium ; ou
- les ions lithium peuvent être présents à la fois dans les interfeuillets et dans les feuillets de formule MO_2, dans ce cas $0,3 \leq x \leq 1$ et au moins un des éléments M, M', M'', M''' ou M'''' correspond au lithium. Dans ce cas, les sites du lithium dans les interfeuillets peuvent ne pas être totalement occupés.

[0037] Si l'on considère la formule $Li_x[M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w]O_2$, il est à noter que :

- les éléments entre crochets à savoir $M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w$ correspondent aux éléments présents uniquement dans les feuillets MO_2 ; alors que
- l'élément Li_x est présent uniquement dans les interfeuilets.

Cette formulation permet d'éviter toute confusion entre les ions lithium qui peuvent être présents dans les feuillets MO_2 ; et les ions lithium présents uniquement dans les interfeuillets.

[0038] La masse de la quantité d'oxyde lamellaire métallique lithié de structure cristalline O2 peut représenter de 0,1 à 20% de la masse de ladite matière électrochimiquement active, de préférence de 0,1 à 20% ou de 5 à 20%, ou de 10 à 20%, ou de 15 à 20%.

[0039] L'épaisseur de la couche d'oxyde lamellaire métallique de structure cristalline de type O2 peut aller de 1 à 400 nm, ou de 100 à 400 nm, ou de 200 à 400 nm ou de 300 à 400 nm.

[0040] <u>- Matières électrochimiquement actives de type NMC :</u>

[0041] Selon un mode de réalisation, la matière électrochimiquement active est un composé i) de type NMC dans lequel : M est Ni, M' est Mn, M'' est Co, M''' est Li et M'''' est choisi parmi B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W, Ag, Ta et Mo et $0,6 \leq x \leq 1$; $0 < t$; $0 < y \leq 0,5$; $0 < z \leq 0,5$; $0 \leq u \leq 1$; $0 \leq w \leq 0,2$; et $x+t+y+z+u+w < 2,1$.

En particulier, la matière électrochimiquement active peut être :

- un composé i) dans lequel : M est Ni, M' est Mn et M'' est Co et $0,8 \leq x \leq 1$ en particulier $x=1$; $t \leq 0,60$; $0,15 \leq y \leq 0,45$ et $0,15 \leq z \leq 0,25$. On peut citer par exemple : $LiNi_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O_2$; $LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2$; $LiNi_{0,4}Mn_{0,4}Co_{0,2}O_2$;
- un composé i) dans lequel : M est Ni, M' est Mn et M'' est Co et $0,8 \leq x \leq 1$ en particulier $x=1$; $0,6 \leq t \leq 0,85$; $0,05 \leq y \leq 0,15$ et $0,05 \leq z \leq 0,15$. On peut citer par exemple $LiNi_{0,80}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2$; ou
- un composé i) dans lequel : M est Ni, M' est Mn et M'' est Co et $0,8 \leq x \leq 1$ en particulier $x=1$; $t \leq 0,40$; $0,25 \leq y \leq 0,35$ et $0,25 \leq z \leq 0,35$. On peut citer par exemple : $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$
- un composé i) dans lequel : M est Ni, M' est Mn et M'' est Co, M''' est Li, $0,8 \leq x \leq 1$; et $u>0$.

[0042] <u>- Matières électrochimiquement actives de type NM :</u>

[0043] La matière électrochimiquement active peut être un composé i) dans lequel M=Mn, M'=Ni et M''' est Li ; $0,3 \leq x \leq 1$; $0,5 \leq t \leq 0,7$; $0,1 \leq y \leq 0,3$; $z \geq 0$; $u>0$ et $w \geq 0$. On peut citer par exemple : $Li_{1,2}Mn_{0,6}Ni_{0,2}O_2$ qui s'écrit encore $Li_1[Li_{0,2}Mn_{0,6}Ni_{0,2}]O_2$.

[0044] <u>- Matières électrochimiquement actives de type NCA :</u>

[0045] La matière électrochimiquement active peut être un composé i) de type NCA dans lequel M est Ni, M' est Co , M'' est Al et M''' est Li et M'''' est choisi parmi B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W, Ag, Ta et Mo, de préférence B, Mg, Zr et Mo et $0,6 \leq x \leq 1$; $t \geq 0,5$; $y>0$; $z>0$; $0 \leq u \leq 1$ et $0 \leq w \leq 0,2$.

[0046] En particulier, la matière électrochimiquement active peut être un composé i) dans lequel M est Ni, M' est Co , M'' est Al et M''' est Li et M'''' est choisi parmi B, Mg, Zr et Mo et $0,9 \leq x \leq 1$; $0,70 \leq t \leq 0,9$; $0,05 \leq y \leq 0,25$; $0 < z \leq 0,10$; $0 \leq u \leq 1$ et $0 \leq w \leq 0,2$. On peut citer par exemple : $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$.

[0047] En particulier, la matière électrochimiquement active peut être un composé i) dans lequel M est Ni, M' est Co, M'' est Al, M''' est Li ; $0,8 \leq x \leq 1$; et $u>0$.

[0048] <u>- Matières électrochimiquement actives de type LMO :</u>

La matière électrochimiquement active peut être un composé ii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}M'_yM''_zO_4$ (LMO) et de structure de type spinelle, où au moins M' ou M'' est Ni. En particulier, la matière électrochimiquement active peut être un composé ii) de formule $LiMn_{2-y}Ni_yO_4$, c'est-à-dire M' est Ni ; $x=1$; $y>0$; $z=0$ et $\delta=0$.

[0049] La matière électrochimiquement active peut aussi être un composé ii) de formule de formule $LiMn_2O_4$ c'est-à-dire $x=1$; $y=0$; $z=0$ et $\delta=0$.

[0050] Ledit oxyde lamellaire métallique lithié recouvrant au moins partiellement la matière électrochimiquement active a pour formule chimique celle du composé i) tel que défini précédemment, à la différence que sa structure cristalline est de type O2 et non de type O3. Par conséquent, ledit oxyde lamellaire métallique lithié de structure cristalline O2 du revêtement peut aussi être électrochimiquement actif.

[0051] Selon un mode de réalisation préféré, le matériau d'électrode de l'invention comprend :

- la matière électrochimiquement active correspondant à un composé ii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}Ni_yM"_zO_{4-\delta}$ (LMNO), où M" est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W et Mo; et $1\leq x\leq 1,4$; $0\leq y\leq 0,6$; $0\leq z\leq 0,2$; $0\leq\delta\leq 1$; et
- l'oxyde lamellaire métallique lithié entourant la matière électrochimiquement active correspondant à un composé i) de formule $Li_x[M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w]O_2$ (LMO2) dans lequel M est Mn, M' est Ni et M''' est Li. On peut citer par exemple $Li_x[Li_uMn_tNi_yFe_Z]O_2$ avec $0,6 \leq x \leq 1$; $0,6 \leq t \leq 0,9$; $0 < y \leq 0,3$; $0 < z \leq 0,3$ et $u>0$.

[0052] On notera par exemple la possibilité de recouvrir une matière électrochimiquement active choisie parmi les oxydes lamellaires lithiés de structure O3 suivants : $Li_1[Li_{0,2}Mn_{0,54}Ni_{0,13}Co_{0,13}]O_2$; $Li_1[Li_{0,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}]O_2$ ou $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ ou choisie parmi les spinelles de formule $LiMn_2O_4$ ou $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ par une couche d'oxyde lamellaire de structure O2 et de formule $Li_x[Li_uMn_tNi_yFe_z]O_2$ avec $0,6 \leq x \leq 1$, $0,6 \leq t \leq 0,9$; $0 \leq y \leq 0,3$; $0 \leq z \leq 0,3$ et $u>0$, par exemple $Li_x[Li_uMn_{0,71}Ni_{0,17}]O_2$ ou$Li_x[Li_u\ Mn_{0,73}Ni_{0,08}]O_2$ avec $0,6 \leq x \leq 1$ et $0 < u \leq 0,5$.

[0053] L'invention a également pour objet une électrode comprenant ledit matériau d'électrode tel que défini précédemment.

[0054] L'invention a également pour objet un élément électrochimique au lithium comprenant une électrode positive qui est telle que décrite ci-dessus.

[0055] L'élément lithium-ion est fabriqué de manière conventionnelle. Au moins une cathode, au moins un séparateur et au moins une anode sont superposés. L'ensemble peut être enroulé pour former un faisceau électrochimique cylindrique. Les électrodes peuvent aussi être empilées pour former un faisceau électrochimique plan. Une pièce de connexion est fixée sur la cathode. Elle est reliée à une borne de sortie courant. L'anode peut être connectée électriquement au conteneur de l'élément. Inversement, la cathode peut être connectée au conteneur de l'élément et l'anode à une borne de sortie de courant. Après avoir été inséré dans le conteneur de l'élément, le faisceau électro-chimique est imprégné d'électrolyte. L'élément est ensuite fermé de manière étanche. L'élément peut également être équipé de manière conventionnelle d'une soupape de sécurité provoquant l'ouverture du conteneur de l'élément au cas où la pression interne de l'élément dépasserait une valeur prédéterminée.

[0056] L'invention a également pour objet un procédé de préparation du matériau d'électrode tel que défini précédemment, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) mise à disposition d'une solution contenant un solvant ou un mélange de solvants, des cations lithium, des cations sodium et des cations d'un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe consistant en Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ag, Ru, Ta, W, B, Mg, Si, Ca et Y, à la condition que la solution contienne des cations d'un ou plusieurs éléments choisis parmi Mn, Co, Ni et Fe ;

b) pulvérisation de ladite solution par atomisation ou par dépôt chimique ou par évaporation ou par flux alternés (ALD), sur une matière électrochimiquement active choisie dans le groupe consistant en :

- un composé i) de formule $Li_x[M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w]O_2$ (LMO2) et de structure cristalline de type O3, où M, M', M'', M''' et M'''' sont choisis dans le groupe consistant en Li, B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W, Ag, Ta et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' ou M''''soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'',M''' et M'''' étant différents les uns des autres; et $0,3\leq x\leq 1$; $0\leq t\leq 1$; $0\leq y\leq 1$; $0\leq z\leq 1$; $0\leq u\leq 1$; $0\leq w\leq 1$; $0,9\leq t+y+z+u+w\leq 1,1$; et $x+t+y+z+u+w<2,1$; ou

- un composé ii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}M'_yM''_zO_{4-\delta}$ (LMO) et de structure cristalline de type spinelle, où M' et M" sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W et Mo; M' et M" étant différents l'un de l'autre, et $1\leq x\leq 1,4$; $0\leq y\leq 0,6$; $0\leq z\leq 0,2$; $0\leq\delta\leq 1$; et

- un mélange des composés i) et ii) ;

pour former au moins partiellement autour de la matière électrochimiquement active une couche d'un oxyde lamellaire métallique comprenant du lithium, du sodium et ledit un ou plusieurs éléments de l'étape a);

c) traitement thermique du produit obtenu à l'étape b) pendant 1 à 12 heures à une température comprise entre 500 et 900°C pour obtenir une structure cristalline de type P2 du produit ;

d) échange du sodium présent dans la couche d'oxyde lamellaire métallique de type P2 par du lithium pour obtenir une matière électrochimiquement active recouverte par un oxyde lamellaire métallique lithié présentant une structure cristalline de type O2.

[0057] Le terme « structure cristalline de type P2 » désigne une structure cristalline dans laquelle les ions Na^+ occupent des sites prismatiques, c'est-à-dire les centres de prismes triangulaires, les sommets de ces prismes triangulaires étant occupés par des atomes d'oxygène. Les prismes triangulaires NaO_6 sont associés et forment des interfeuillets entre les feuillets d'octaèdres MO_6 et de formule MO_2 où M représente un élément de transition. La position des atomes d'oxygène dans les différents feuillets se

répète selon un motif de type ABBAAB, etc. (voir [Fig.1]).

[0058] Les composés i) et ii) utilisés dans le procédé peuvent avoir les différentes formules telles que définies précédemment.

[0059] La solution de l'étape a) peut comprendre des cations lithium, des cations sodium, des cations d'éléments de transition choisis parmi Mn et/ou Ni.

[0060] La solution de l'étape a) peut comprendre des anions choisis dans le groupe consistant en des acétates, des nitrates, des hydroxydes, des sulfates, de préférence des acétates.

[0061] Le solvant utilisé dans la solution de l'étape a) peut être de l'eau et/ou un solvant organique pouvant être un alcool, une cétone, un ester ou un glycol. L'alcool peut être choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol, le pentanol et l'hexanol et un mélange de ceux-ci. La cétone peut être de l'acétone.

[0062] Un exemple de solution comprend de l'acétate de lithium, de l'acétate de sodium, de l'acétate de manganèse, de l'acétate de nickel, et un solvant aqueux ou non.

[0063] La pulvérisation de ladite solution peut se faire par atomisation, par évaporation ou par dépôt chimique par flux alternés (ALD). Ces techniques sont bien connues de l'homme du métier.

[0064] L'atomisation par séchage («spray drying») est une technique qui permet entre autres d'obtenir une poudre sèche à partir d'un liquide. Elle consiste à pulvériser un liquide en fines gouttelettes qui seront ensuite mises au contact d'un courant d'air chaud afin d'évaporer le ou les solvants et obtenir ainsi une poudre. L'ALD («Atomic Layer Deposition») est un procédé de dépôt de couches minces atomiques. Le principe consiste à exposer une surface successivement à différents précurseurs chimiques afin d'obtenir des couches ultra-minces.

[0065] Dans le procédé de la présente invention, la solution de l'étape a) telle que décrite ci-dessus est soumise à l'une de ces techniques. Ces techniques permettent de pulvériser ladite solution afin que les éléments qui la constituent se déposent sur le cœur de la matière active de structure cristalline O3 ou sur le cœur de la matière active de structure cristalline de type spinelle, et forment ainsi à l'issue de l'étape b), une couche d'oxyde lamellaire comprenant du lithium, du sodium et un ou plusieurs éléments de l'étape a).

[0066] La matière active recouverte par cette couche est ensuite soumise à l'étape c) de traitement thermique. Le traitement thermique peut être réalisé via un four ou une buse chauffée. L'étape de traitement thermique peut se faire à une température d'au moins 700°C ou d'au moins 750°C ou d'au moins 800°C, ou d'au moins 850°C. De préférence l'étape de traitement thermique dure environ 2 heures à environ 800°C. L'étape de traitement thermique peut être réalisée sous vide, au contact de l'air, au contact de l'oxygène, au contact de l'azote, au contact de l'argon ou au contact d'un

mélange de ces gaz. Cette étape de traitement thermique permet de fixer la couche d'oxyde lamellaire sur la matière active et d'obtenir une couche de revêtement de structure cristalline P2.

[0067] Le produit ainsi obtenu est ensuite soumis à une étape d'échange des ions sodium par des ions lithium afin d'obtenir une couche de revêtement ayant une structure cristalline O2.

[0068] Il est possible de réaliser cette étape d'échange par la méthode dite « en solution ». Au cours de cette étape d'échange, la matière active recouverte par la couche d'oxyde lamellaire de structure cristalline P2 contenant du sodium est immergée dans une solution contenant des ions lithium en excès molaire vis-à-vis des cations sodium de la couche de revêtement de structure cristalline P2. L'excès molaire est d'au moins 2 mais de moins de 25. L'ensemble est chauffé à reflux ou non, à une température d'au moins 60°C mais de moins de 400°C et pendant une durée d'au moins une demi-heure mais de moins de 48 heures. La solution permettant de réaliser l'échange des cations sodium par les cations lithium peut par exemple être une solution de bromure de lithium LiBr dans l'éthanol avec un rapport molaire de cations lithium vis-à-vis des cations sodium de la couche de revêtement de structure cristalline P2 de 10 et qui sera chauffée à une température comprise entre 80 et 100°C.

[0069] Il est également possible de réaliser cette étape par la méthode dite des « sels fondus » dans laquelle la matière active recouverte par la couche d'oxyde lamellaire de structure P2 est mélangée avec des sels de lithium formant ou non un eutectique. Ce mélange est ensuite soumis à un traitement thermique pour une durée d'au moins une demi-heure mais de moins de 12 heures et à une température d'au moins 100°C mais moins de 700°C. Un choix possible de sels de lithium est le mélange de 88% molaire de $LiNO_3$ et de 12% molaire de LiCl qui sera chauffé à une température d'environ 280°C.

[0070] Une fois l'échange réalisé par la voie dite « en solution » ou à l'aide de la méthode dite des « sels fondus », la matière active recouverte d'une couche de revêtement ayant une structure cristalline de type O2 est récupérée par lavage à l'aide d'un solvant, préférentiellement l'eau ou un alcool choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol, le pentanol et l'hexanol ou un mélange de ceux-ci. Lors de l'étape d'échange des cations sodium par des cations lithium, la moitié des feuillets MO_2 effectue un glissement et l'empilement des ions oxygène est modifié de ABBAAB à ABCBAB. Les prismes triangulaires NaO_6 constituant les interfeuillets sont remplacés par des octaèdres LiO_6 partageant des faces et des arêtes avec les octaèdres MO_6 constitutifs des feuillets de formule MO_2. La structure cristalline de type O2 est ainsi obtenue.

[0071] EXEMPLES

[0072] Afin d'évaluer les propriétés électrochimiques du matériau d'électrode de la présente

invention, des tests comparatifs ont été réalisés à partir des matériaux suivants :
A) matériau d'électrode de référence de formule $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ (LNMO) sans couche d'oxyde lamellaire lithié de structure cristalline O2;
B) matériau d'électrode selon l'invention comprenant un cœur de matière active de formule $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ et un revêtement formé par une couche d'un oxyde lamellaire de nickel et de manganèse surlithié et de structure cristalline O2.

[0073] La [Fig.3] montre l'évolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles, pour les deux matériaux A et B testés en demi-pile vis-à-vis du lithium métal et à température ambiante. La demi-pile est constituée d'une cathode, d'une anode, d'un séparateur et d'un électrolyte organique. La cathode consiste en un support conducteur utilisé comme collecteur de courant qui est revêtu d'une couche contenant le matériau actif A ou B un liant et un matériau conducteur électronique. Le liant utilisé dans la cathode est le difluorure de polyvinylidène. Le conducteur électronique utilisé est un noir de carbone. Le collecteur de courant est l'aluminium.

[0074] L'anode consiste en une feuille de lithium métal déposé sur un collecteur de courant en acier inoxydable. Le séparateur est constitué de polypropylène. L'électrolyte consiste en un sel de $LiPF_6$ dissous dans un mélange d'éthylène carbonate et de diéthyle carbonate. La demi-pile est fabriquée de manière conventionnelle : la cathode, le séparateur et l'anode sont superposés pour former un faisceau électrochimique plan. Après avoir été inséré dans le conteneur de l'élément, le faisceau électrochimique est imprégné d'électrolyte. L'élément est ensuite fermé de manière étanche. Une pièce de connexion est fixée sur un bord de la cathode, non recouvert de matériau actif. L'anode est connectée électriquement au conteneur de l'élément. Les connexions électriques sont effectuées de part et d'autre du conteneur de la demi-pile. La demi-pile est ensuite chargée et déchargée au régime de C/10 – D/10, visant à obtenir la capacité théorique en 10 heures afin de maximiser les réactions de décomposition surfaciques de LNMO lors du contact prolongé avec l'électrolyte. A partir de cette figure on peut observer que dans le cas du matériau A de référence, à savoir sans revêtement, la capacité de décharge s'effondre après 50 cycles, alors que dans le cas du matériau B selon l'invention, on n'observe pas un tel effondrement. En effet, la capacité en décharge ne diminue que très progressivement au cours des cycles. La capacité ne commence à chuter sensiblement qu'à partir du $80^{ème}$ cycle. Ces résultats montrent que le matériau d'électrode B selon la présente invention permet d'obtenir une augmentation de 60% de la stabilité en cyclage par rapport au matériau d'électrode A de référence.

Revendications

[Revendication 1] Matériau d'électrode comprenant une matière électrochimiquement active (I) choisie dans le groupe consistant en :
- un composé i) de formule $Li_x[M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w]O_2$ (LMO2) et de structure cristalline de type O3, où M, M', M'', M''' et M'''' sont choisis dans le groupe consistant en Li, B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W, Ag, Ta et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' ou M'''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'',M''' et M'''' étant différents les uns des autres; et $0,3\leq x\leq 1$; $0\leq t\leq 1$; $0\leq y\leq 1$; $0\leq z\leq 1$; $0\leq u\leq 1$; $0\leq w\leq 1$; et $0,9\leq t+y+z+u+w\leq 1,1$; $x+t+y+z+u+w<2,1$; ou
- un composé ii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}M'_yM''_zO_{4-\delta}$ (LMO) et de structure cristalline de type spinelle, où M' et M" sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W et Mo; M' et M" étant différents l'un de l'autre, et $1\leq x\leq 1,4$; $0\leq y\leq 0,6$; $0\leq z\leq 0,2$; $0\leq\delta\leq 1$; et
- un mélange des composés i) et ii) ;
caractérisé en ce que ladite matière électrochimiquement active est recouverte au moins partiellement par un oxyde lamellaire métallique lithié (II) répondant à la formule $Li_x[M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w]O_2$ (LMO2), où M, M', M'', M''' et M'''' sont choisis dans le groupe consistant en Li, B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W, Ag, Ta et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' ou M''''soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'', M''' et M'''' étant différents les uns des autres; et $0,3\leq x\leq 1$; $0\leq t\leq 1$; $0\leq y\leq 1$; $0\leq z\leq 1$; $0\leq u\leq 1$; $0\leq w\leq 1$; $0,9\leq t+y+z+u+w\leq 1,1$; et $x+t+y+z+u+w<2,1$ et présentant une structure cristalline de type O2.

[Revendication 2] Matériau d'électrode selon la revendication 1, dans lequel la quantité dudit oxyde lamellaire métallique lithié recouvrant au moins partiellement la matière électrochimiquement active va de 0,1% à 20% en masse par rapport à ladite matière électrochimiquement active.

[Revendication 3] Matériau d'électrode selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la matière électrochimiquement active est un composé i) dans lequel : M est Ni, M' est Mn et M'' est Co , M''' est Li et M'''' est choisi parmi B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W, Ag, Ta et Mo et $0,6\leq x\leq 1$; $0<t\leq 0,5$; $0<y\leq 0,5$; $0<z\leq 0,5$; $0\leq u\leq 1$; $0\leq w\leq 0,2$ et $x+t+y+z+u+w<2,1$.

[Revendication 4] Matériau d'électrode selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la matière électrochimiquement active est un composé i) dans lequel $0,3 \leq x \leq 1$ et dans lequel
- M, M', M'' et M''' sont respectivement Ni, Mn, Co et Li ; t>0 ; y>0 ; z>0 ; u>0 ou
- M, M', M'' et M''' sont respectivement Ni, Co, Al et Li ; t>0 ; y>0 ; z>0 ; u>0 ou
- M est Mn, M' est Ni, M''' est Li ; t>0 ; y>0 ; z=0 ; u>0 et w=0.

[Revendication 5] Matériau d'électrode selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la matière électrochimiquement active est un composé i) dans lequel M est Ni, M' est Co, M'' est Al, M''' est Li et M'''' est choisi parmi B, Mg, Zr et Mo et $t \geq 0,5$; y>0 ; z>0 ; u>0 et w>0.

[Revendication 6] Matériau d'électrode selon la revendication 1, dans lequel la matière électrochimiquement active est un composé ii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}M'_yM''_zO_4$ (LMNO), où au moins M' ou M" est Ni.

[Revendication 7] Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel ledit oxyde lamellaire métallique lithié recouvrant au moins partiellement la matière électrochimiquement active est le composé i) tel que défini selon l'une des revendications 3 à 5.

[Revendication 8] Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 6 ou 7 dans lequel:
- la matière électrochimiquement active est un composé ii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}Ni_yM''_zO_{4-\delta}$ (LMNO) de structure cristalline de type spinelle, où M" est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W et Mo; et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$; $0 \leq \delta \leq 1$; et
- l'oxyde lamellaire métallique lithié entourant la matière électrochimiquement active est un composé i) de formule $Li_x[M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w]O_2$ (LMO2) dans lequel M est Mn, M' est Ni et M''' est Li.

[Revendication 9] Electrode comprenant un matériau d'électrode tel que défini dans l'une des revendications 1 à 8.

[Revendication 10] Élément électrochimique au lithium comprenant une électrode positive qui est l'électrode telle que définie à la revendication 9.

[Revendication 11] Procédé de préparation d'un matériau d'électrode selon l'une des revendications 1 à 8, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
a) mise à disposition d'une solution contenant des cations lithium, des cations sodium et des cations d'un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe consistant en Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo,

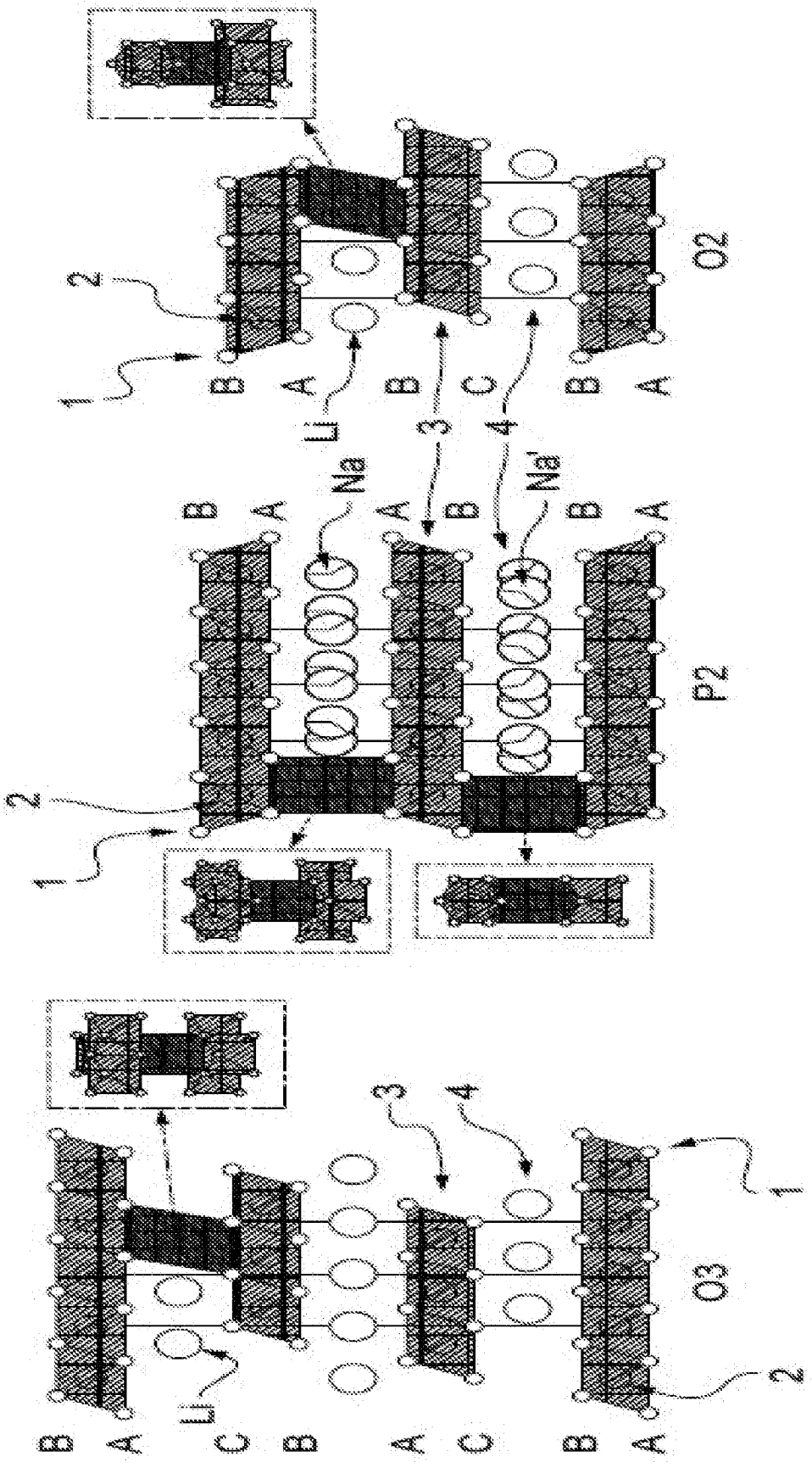
Ag, Ru, Ta, W, B, Mg, Si, Ca, Y à la condition que la solution contienne des cations d'un ou plusieurs éléments choisis parmi Mn, Co, Ni et Fe;
b) pulvérisation de ladite solution par atomisation ou par dépôt chimique ou par évaporation ou par flux alternés (ALD), sur une matière électrochimiquement active choisie dans le groupe consistant en :
- un composé i) de formule $Li_x[M_tM'_yM''_zM'''_uM''''_w]O_2$ (LMO2) et de structure cristalline de type O3, où M, M', M'', M''' et M'''' sont choisis dans le groupe consistant en Li, B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W, Ag, Ta et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' ou M''''soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'',M''' et M'''' étant différents les uns des autres; et $0,3\leq x\leq 1$; $0\leq t\leq 1$; $0\leq y\leq 1$; $0\leq z\leq 1$; $0\leq u\leq 1$; $0\leq w\leq 1$; $0,9\leq t+y+z+u+w\leq 1,1$; et $x+t+y+z+u+w<2,1$; ou
- un composé ii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}M'_yM''_zO_{4-\delta}$ (LMO) et de structure cristalline de type spinelle, où M' et M" sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ru, W et Mo; M' et M" étant différents l'un de l'autre, et $1\leq x\leq 1,4$; $0\leq y\leq 0,6$; $0\leq z\leq 0,2$; $0\leq\delta\leq 1$; et
- un mélange des composés i) et ii) ;
pour former au moins partiellement autour de la matière électrochimiquement active une couche d'un oxyde lamellaire comprenant du lithium, du sodium et ledit un ou plusieurs éléments de l'étape a);
c) traitement thermique du produit obtenu à l'étape b) pendant 1 à 12 heures à une température comprise entre 500 et 900°C pour obtenir une structure cristalline de type P2 du produit ;
d) échange du sodium présent dans la couche d'oxyde lamellaire de type P2 par du lithium pour obtenir une matière électrochimiquement active recouverte au moins partiellement par un oxyde lamellaire métallique lithié présentant une structure cristalline de type O2.

[Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, dans lequel ladite matière électrochimiquement active est telle que définie selon l'une des revendications 3 à 6 et ledit oxyde lamellaire métallique lithié recouvrant au moins partiellement la matière électrochimiquement active est le composé tel que défini selon l'une des revendications 3 à 5.

[Revendication 13] Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel la solution de l'étape a) comprend :
- des anions choisis dans le groupe consistant en des acétates, des nitrates, des hydroxydes et des sulfates,

- des cations lithium, des cations sodium et des cations d'éléments de transition de l'étape a).

[Fig. 1]



[Fig. 2]

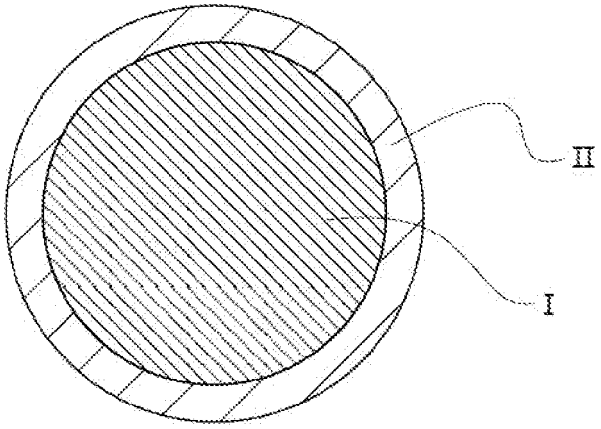


Fig.2

[Fig. 3]

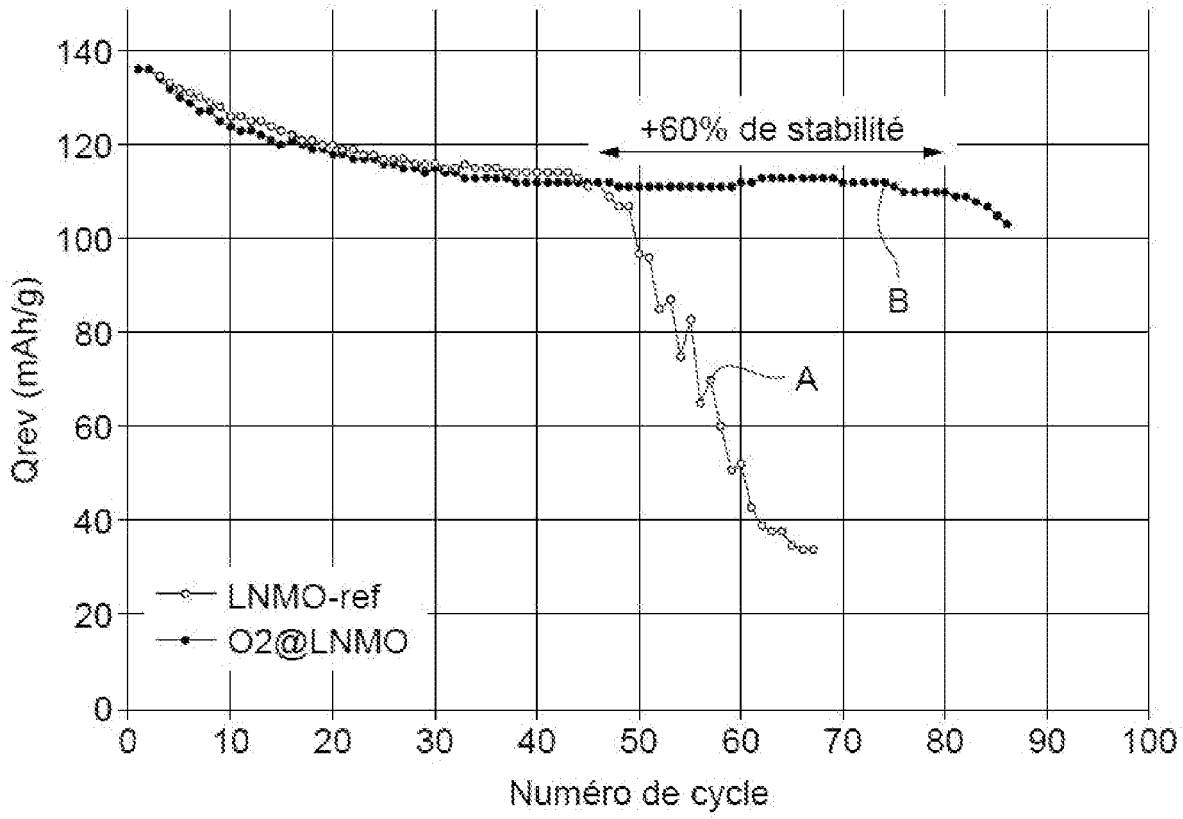


Fig.3

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

[x] Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

NEANT

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

FR 2 955 213 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR])
15 juillet 2011 (2011-07-15)

FR 3 040 241 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR])
24 février 2017 (2017-02-24)

US 2005/106462 A1 (JORDY CHRISTIAN [FR] ET AL) 19 mai 2005 (2005-05-19)

US 2013/022815 A1 (OKI HIDEKI [JP] ET AL)
24 janvier 2013 (2013-01-24)

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

NEANT