



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2010/09/15
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2011/03/24
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2017/07/04
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2012/02/29
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 2010/001418
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2011/032264
(30) Priorité/Priority: 2009/09/15 (CA2,678,540)

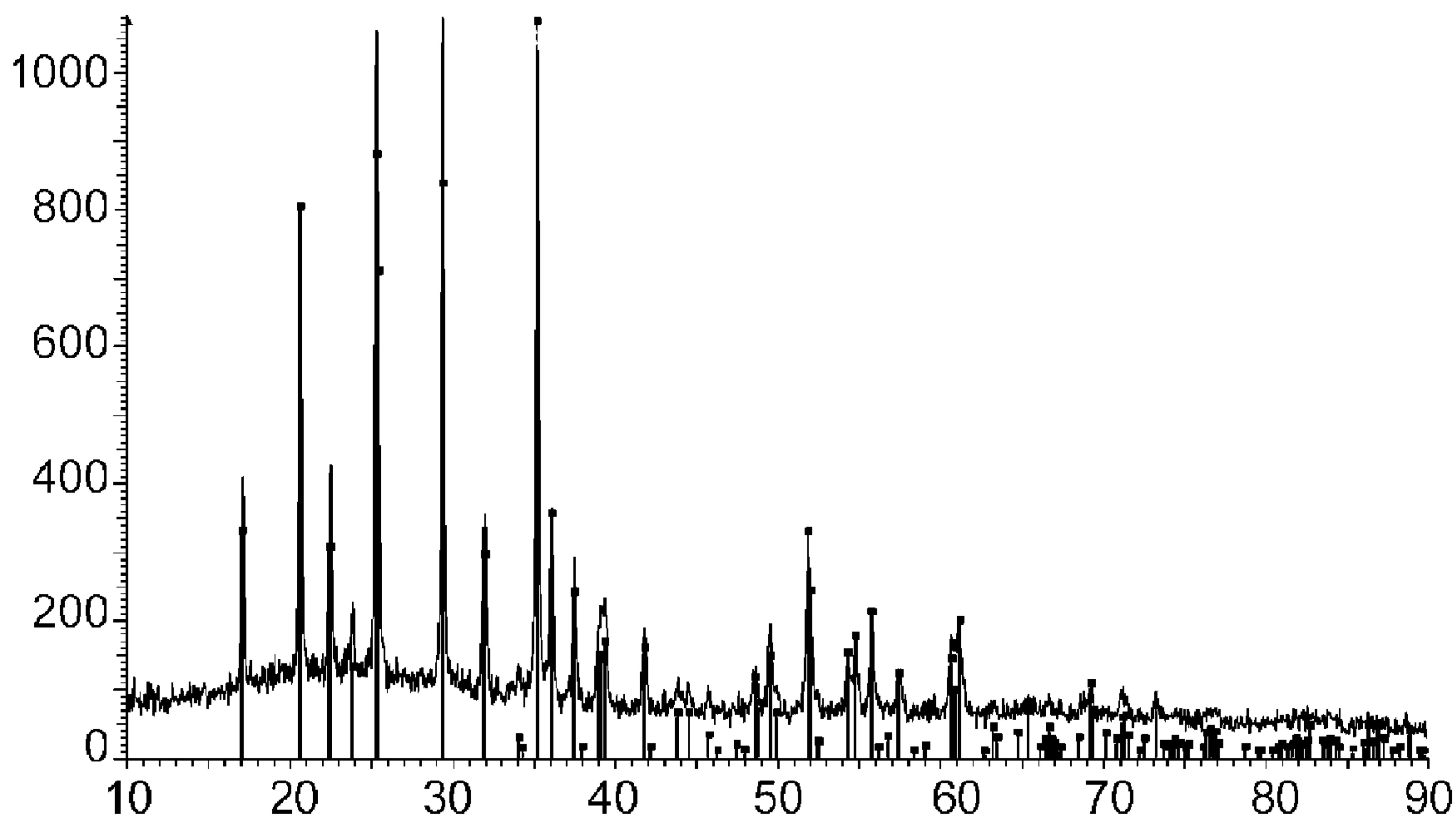
(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 4/485* (2010.01),
H01M 10/052 (2010.01), *H01M 4/04* (2006.01),
H01M 4/131 (2010.01), *H01M 4/505* (2010.01),
H01M 4/525 (2010.01), *H01M 4/54* (2006.01),
H01M 4/58 (2010.01), *H01M 4/66* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
GUERFI, ABDELBAST, CA;
LABRECQUE, JEAN-FRANCOIS, CA;
DONTIGNY, MARTIN, CA;
CHAREST, PATRICK, CA;
ZAGHIB, KARIM, CA

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

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : MATERIAU CONSTITUE DE PARTICULES COMPOSITES D'OXYDE, PROCEDE POUR SA PREPARATION,
ET SON UTILISATION COMME MATIERE ACTIVE D'ELECTRODE
(54) Title: MATERIAL CONSISTING OF COMPOSITE OXIDE PARTICLES, METHOD FOR PREPARING SAME, AND
USE THEREOF AS ELECTRODE ACTIVE MATERIAL



(57) Abrégé/Abstract:

Un matériau d'électrode positive est constitué de particules ayant un coeur d'un oxyde complexe OC1, un enrobage au moins partiel d'un oxyde complexe OC2 et un dépôt superficiel adhérent de carbone. Le matériau est caractérisé en ce que l'oxyde

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

complexe OC1 est un oxyde ayant une densité d'énergie élevée et l'oxyde OC2 est un oxyde d'un métal qui a un effet catalytique sur la réaction de dépôt de carbone, l'oxyde ayant une bonne conductivité électronique. La présence de la couche OC2 a pour effet d'une part de faciliter le dépôt d'une couche adhérente de carbone à la surface des particules d'oxydes, et d'autre part d'améliorer la conductivité du matériau lorsqu'il est utilisé comme matériau d'électrode. Le matériau d'électrode est notamment utilisable dans la fabrication 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
24 mars 2011 (24.03.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/032264 A1

(51) Classification internationale des brevets :

H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/54* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)

[CA/CA]; 4361, de Bordeaux, Montréal, Québec H2H 1Z6 (CA). **DONTIGNY, Martin** [CA/CA]; 125, boul. de la Marine, Varennes, Québec J3X 1Y1 (CA). **CHAREST, Patrick** [CA/CA]; 1662, Calixa-Lavallée, Sainte-Julie Québec J3E 1P2 (CA). **ZAGHIB, Karim** [CA/CA]; 3672, Belcourt, Longueuil, Québec J4M 2M7 (CA).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/CA2010/001418

(74) Mandataire : **MORIN, Luc**; 210, boul. de Montarville, Suite 2009, Boucherville, Québec J4B 6T3 (CA).

(22) Date de dépôt international :

15 septembre 2010 (15.09.2010)

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

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

2,678,540 15 septembre 2009 (15.09.2009) CA

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **HYDRO-QUÉBEC** [CA/CA]; 75, boul. René-Lévesque O., Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GUERFI, Abdelbast** [CA/CA]; 8655, boul. Rivard, Brossard, Québec J4X 1W2 (CA). **LABRECQUE, Jean-François**

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : MATERIAL CONSISTING OF COMPOSITE OXIDE PARTICLES, METHOD FOR PREPARING SAME, AND USE THEREOF AS ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) Titre : MATÉRIAU CONSTITUÉ DE PARTICULES COMPOSITES D'OXYDE, PROCÉDÉ POUR SA PRÉPARATION, ET SON UTILISATION COMME MATIÈRE ACTIVE D'ÉLECTRODE

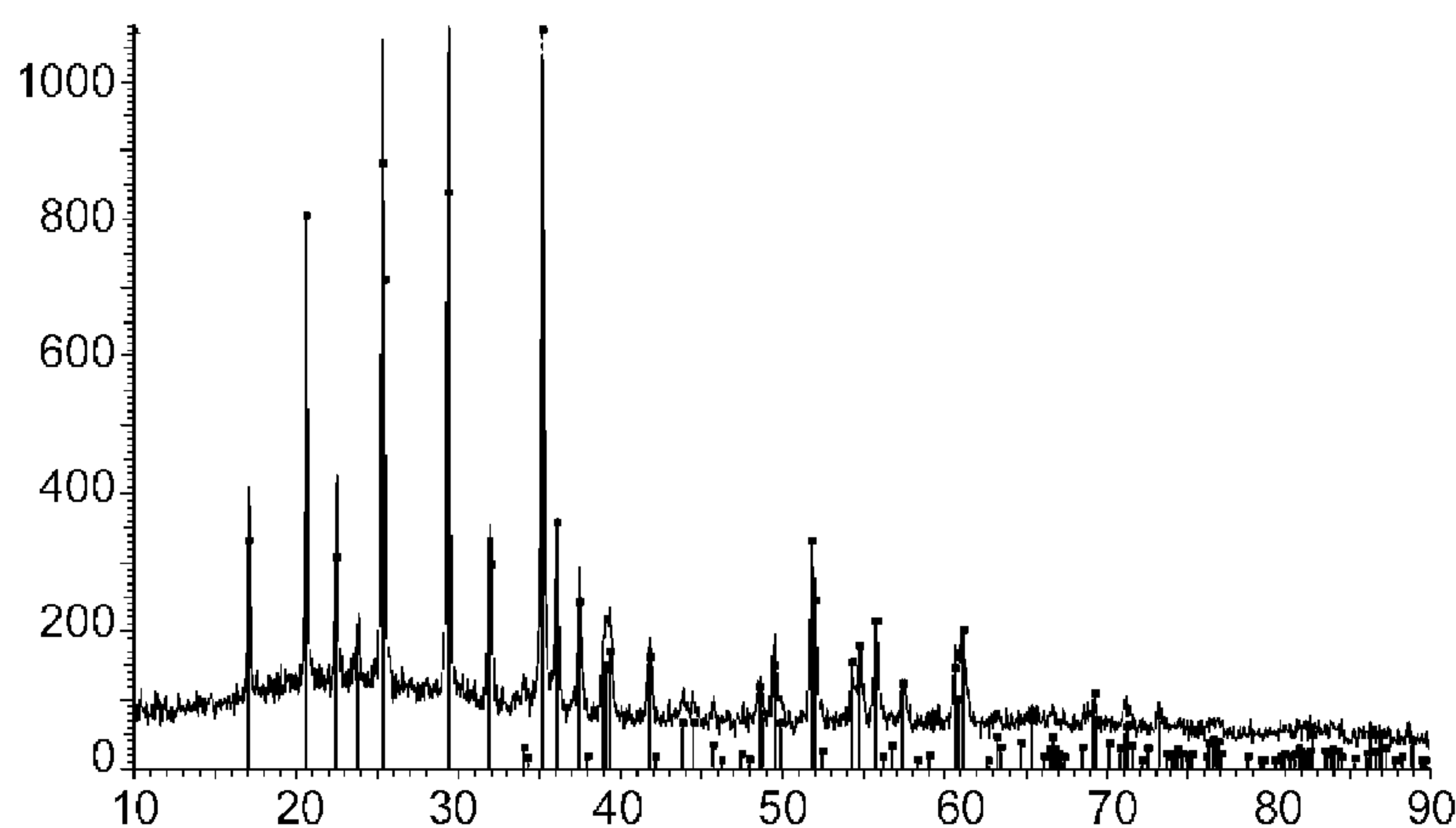


FIG. 1

(57) Abstract : The invention relates to a positive electrode material, consisting of particles having a complex oxide OC1 core, an at least partial complex oxide OC2 coating, and an adhesive carbon surface deposit. The material is characterized in that the complex oxide OC1 is an oxide having a high energy density and in that the oxide OC2 is an oxide of a metal having a catalytic effect on the reaction of the carbon deposit, the oxide having good electronic conductivity. The presence of the OC2 layer facilitates the deposit of a carbon adhesive layer at the surface of the oxide particles, and improves the conductivity of the material when the latter is used as an electrode material. The electrode material can particularly be used in the manufacture of a lithium battery.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2011/032264 A1

WO 2011/032264 A1

ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, **Publiée :**

TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

Un matériau d'électrode positive est constitué de particules ayant un cœur d'un oxyde complexe OC1, un enrobage au moins partiel d'un oxyde complexe OC2 et un dépôt superficiel adhérent de carbone. Le matériau est caractérisé en ce que l'oxyde complexe OC1 est un oxyde ayant une densité d'énergie élevée et l'oxyde OC2 est un oxyde d'un métal qui a un effet catalytique sur la réaction de dépôt de carbone, l'oxyde ayant une bonne conductivité électronique. La présence de la couche OC2 a pour effet d'une part de faciliter le dépôt d'une couche adhérente de carbone à la surface des particules d'oxydes, et d'autre part d'améliorer la conductivité du matériau lorsqu'il est utilisé comme matériau d'électrode. Le matériau d'électrode est notamment utilisable dans la fabrication d'une batterie au lithium.

- 1 -

MATÉRIAU CONSTITUÉ DE PARTICULES COMPOSITES D'OXYDE, PROCÉDÉ POUR SA PRÉPARATION, ET SON UTILISATION COMME MATIÈRE ACTIVE D'ÉLECTRODE

5 La présente invention porte sur un matériau constitué par des particules composites d'oxyde inorganique, un procédé pour sa préparation, ainsi que son utilisation comme matière active d'électrode.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

 Une batterie au lithium fonctionne par circulation réversible d'ions lithium entre une électrode négative et une électrode positive, à travers un électrolyte
10 comprenant un sel de lithium en solution dans un solvant liquide, polymère ou gel.

 L'électrode négative est généralement constituée par une feuille de lithium, un alliage de lithium ou un composé intermétallique contenant du lithium. L'électrode négative peut aussi être constituée par un matériau capable
15 d'insérer réversiblement des ions lithium, tel que par exemple du graphite ou un oxyde, ledit matériau d'insertion étant utilisé seul ou sous forme de matériau composite contenant en outre au moins un liant et un agent conférant une conduction électronique tel que du carbone.

 Des oxydes complexes divers ont été étudiés comme matière active pour
20 l'électrode positive, agissant comme matériau d'insertion réversible d'ions lithium. On peut citer en particulier les composés qui ont une structure olivine et qui répondent à la formule LiMXO_4 , les composés répondant à la formule Li_2MXO_4 dans laquelle M représente au moins un métal de transition et X représente un élément choisi parmi S, P, Si, B et Ge (par exemple $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$),
25 ainsi que les composés du type Nasicon à structure rhomboédrique qui répondent à la formule $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ dans laquelle M représente au moins un métal de transition et X représente au moins un élément choisi parmi S, P, Si, B et Ge. Ces oxydes complexes sont généralement utilisés sous forme de particules nanométriques ou micrométriques, éventuellement enrobées de carbone et/ou
30 liées entre elles par des liaisons carbone. La présence du carbone améliore les performances électrochimiques, en particulier lorsqu'il est sous forme d'une couche adhérente sur l'oxyde complexe.

- 2 -

Parmi ces oxydes, ceux dans lesquels M représente Fe, Mn ou Co sont intéressants notamment à cause de certaines de leurs propriétés électrochimiques et de leur coût relativement faible en raison de la grande disponibilité des métaux. Cependant ils présentent quelques inconvénients. Un oxyde LiMXO_4 dans lequel M est essentiellement Fe (en particulier LiFePO_4) a une bonne conductivité électronique lorsqu'il est sous forme de particules enrobées par du carbone et utilisé comme matériau d'électrode. Il peut être obtenu aisément sous forme de particules enrobées d'une couche adhérente de carbone, mais la densité d'énergie est faible à cause du voltage relativement faible (de l'ordre de 3,4 V vs Li/Li^+). Les oxydes LiMXO_4 dans lesquels M est essentiellement Mn et/ou Co et/ou Ni (en particulier LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , et LiNiPO_4) ont une tension de fonctionnement nettement plus élevée (de l'ordre de 4,1 V, 4,8 V et 5,1 V respectivement) et par conséquent une densité d'énergie élevée, mais il est difficile de les obtenir sous forme de particules enrobées d'une couche adhérente de carbone et ils ont une conductivité électronique relativement faible.

On a alors envisagé d'utiliser des particules ayant un cœur d'un oxyde LiMPO_4 et un enrobage de carbone, M représentant Fe partiellement remplacé par Mn. Mais la présence de LiFePO_4 qui a un faible potentiel (3,5 V) provoque une diminution de la densité d'énergie par rapport à l'utilisation de LiMnPO_4 seul. Lorsqu'on limite la teneur en LiFePO_4 à une valeur inférieure à 20% en poids, le voltage de la cathode est dominé par le voltage de LiMnPO_4 (4,1 V) ce qui limite la diminution de la densité d'énergie. Un composé $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, qui est une solution solide, donne des résultats acceptables lorsque x reste inférieur à 0,6, c'est-à-dire que le composé LiFePO_4 est majoritaire (Réf. Yamada J. Power Sources, Volume 189, Issue 2, 15 Avril 2009, pages 1154-1163). Toutefois, il n'est pas possible d'augmenter la contribution de Mn par rapport à Fe.

SOMMAIRE

Un objet de la présente invention est de proposer un matériau d'électrode qui a de bonnes performances lorsqu'il est utilisé comme matière active d'électrode positive dans une batterie au lithium, notamment une densité d'énergie élevée et une bonne conductivité électronique et ionique.

Les inventeurs ont trouvé qu'une couche adhérente de carbone sur un oxyde complexe peut être obtenue aisément lorsque le métal de l'oxyde exerce un effet catalytique sur la réaction qui a pour résultat le dépôt de carbone. Ils ont

également constaté que, de manière surprenante, lorsque l'on dépose une couche d'un oxyde d'un métal au moins sur une partie de la surface de particules d'un oxyde complexe ayant une densité d'énergie élevée, on obtient un dépôt adhérent de carbone sans diminuer substantiellement le potentiel de fonctionnement, lorsque ledit métal a un effet catalytique vis-à-vis de ladite réaction
 5 qui a pour résultat le dépôt de carbone. Ceci permet d'augmenter la conductivité électronique, sans diminuer la densité d'énergie.

Par conséquent, selon un aspect de la présente invention, il est proposé un matériau d'électrode positive constitué de particules ayant un coeur d'un oxyde complexe OC1, un enrobage au moins partiel d'un oxyde complexe OC2 et un dépôt superficiel adhérent de carbone,
 10 ledit matériau étant caractérisé en ce que l'oxyde complexe OC1 est un oxyde ayant une densité d'énergie élevée et l'oxyde OC2 est un oxyde d'un métal qui a un effet catalytique sur la réaction de dépôt de carbone, ledit oxyde ayant une bonne conductivité électronique. La présence de la couche OC2 a pour effet d'une part de faciliter le dépôt d'une couche adhérente de carbone à la surface des particules d'oxydes, et d'autre part d'améliorer la conductivité du matériau lorsqu'il est
 15 utilisé comme matériau d'électrode.

Selon un mode de réalisation, il est proposé un matériau d'électrode positive constitué de particules ayant un cœur d'un oxyde complexe OC1, un enrobage au moins partiel d'un oxyde complexe OC2 et une couche adhérente de carbone à la surface dudit enrobage, ledit matériau étant caractérisé en ce que:

20 - l'oxyde complexe OC1 a un potentiel supérieur à 2,5 V et il est choisi parmi les oxydes d'un métal alcalin A choisi parmi Li, Na et K et d'au moins un élément choisi parmi Mn, Co, Ge, Au, Ag, et Cu, et

- l'oxyde OC2 est un oxyde de métal alcalin A choisi parmi Li, Na et K et d'au moins un métal qui a un effet catalytique sur la réaction de dépôt de carbone et qui est choisi
 25 parmi Fe, Mo, Ni, Pt et Pd.

Selon un autre aspect de l'invention, il est proposé un procédé d'élaboration dudit matériau d'électrode.

Selon un mode de réalisation, il est proposé un procédé de préparation d'un matériau tel qu'ici défini, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

30 a) préparation de particules d'oxyde OC1 à partir de précurseurs dudit oxyde OC1;

-3a-

b) introduction des particules d'oxyde OC1 dans une solution de précurseurs de l'oxyde OC2 et mise en œuvre d'un traitement thermique pour faire réagir lesdits précurseurs de l'oxyde OC2;

5 c) mise en contact des particules d'oxyde OC1 portant un revêtement d'oxyde OC2, avec un précurseur organique de carbone et mise en œuvre d'un traitement thermique pour réduire le précurseur organique en carbone.

Un autre aspect de l'invention concerne une électrode composite dont la matière active est le matériau de l'invention, ainsi qu'une batterie au lithium dont l'électrode positive contient ledit matériau d'électrode selon l'invention.

10

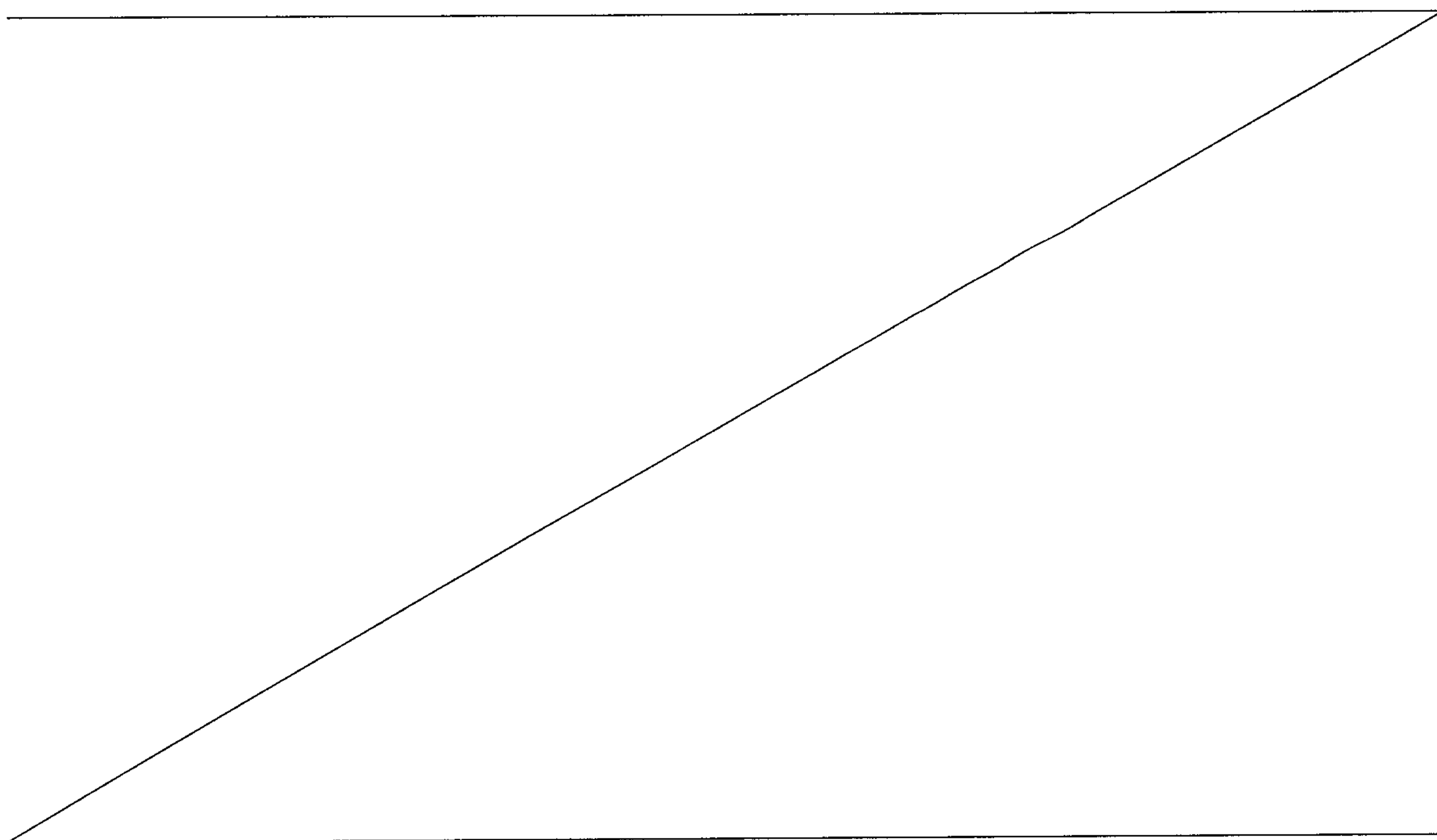
DESCRIPTION BREVE DES DESSINS

La figure 1 représente le diagramme de diffraction des rayons X de LiMnPO_4 préparé selon l'exemple 1.

La figure 2 représente le diagramme de diffraction des rayons X de particules de LiMnPO_4 enrobées de LiFePO_4 préparées selon l'exemple 1.

15

Les figures 3, 4 et 5 sont relatives à une cellule électrochimique ayant une électrode dont la matière active est constituée par des particules de LiMnPO_4 enrobées de LiFePO_4 et d'une couche de carbone déposée par pyrolyse d'acétate de cellulose, et elles représentent respectivement:



- 4 -

- l'évolution du potentiel P (en Volts) en fonction du temps T (en heures), lors d'un fonctionnement à un régime de C/24 (fig. 3);
- le pourcentage de capacité %C (courbe matérialisée par □□□) et le rapport décharge/charge (D/C) (courbe matérialisée par ○○○), en fonction du nombre de cycles N (fig. 4);
- le diagramme de Ragone, c'est-à-dire la variation de la capacité C (en mAh/g) en fonction du régime de décharge R (fig. 5).

Les figures 6, 7 et 8 sont relatives à une cellule électrochimique ayant une électrode dont la matière active est constituée par des particules de LiMnPO_4 enrobées de LiFePO_4 et d'une couche de carbone déposée par pyrolyse de lactose, et elles représentent respectivement:

- l'évolution du potentiel P (en volts) en fonction du temps T (en heures), lors d'un fonctionnement à un régime de C/24 (fig. 6);
- le pourcentage de capacité %C (courbe matérialisée par □□□) et le rapport décharge/charge (D/C) (courbe matérialisée par ○○○), en fonction du nombre de cycles N (fig. 7);
- le diagramme de Ragone, c'est-à-dire la variation de la capacité C (en mAh/g) en fonction du régime de décharge R (fig. 8).

La figure 9 représente le diagramme de diffraction des rayons X d'un composé $\text{LiMn}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$.

Les figures 10 et 11 sont relatives à une cellule électrochimique ayant une électrode dont la matière active est constituée par des particules de $\text{LiMn}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$ enrobées d'une couche de carbone déposée par pyrolyse d'acétate de cellulose, et elles représentent respectivement:

- l'évolution du potentiel en fonction du temps, lors d'un fonctionnement à un régime de C/24 (fig. 10);
- le diagramme de Ragone, c'est-à-dire la variation de la capacité C (en mAh/g) en fonction du régime de décharge R (fig. 11).

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Un premier objet de l'invention est un matériau d'électrode positive constitué de particules ayant un cœur d'un oxyde complexe OC1 , un enrobage au

- 5 -

moins partiel d'un oxyde complexe OC2 et un dépôt superficiel adhérent de carbone, ledit matériau étant caractérisé en ce que:

- l'oxyde complexe OC1 a un potentiel supérieur à 2,5 V et il est choisi parmi les oxydes d'un métal alcalin et d'au moins un élément choisi parmi Mn, Co, Ge, Au, Ag, et Cu, et
- l'oxyde OC2 est un oxyde de métal alcalin et d'au moins un métal qui a un effet catalytique sur la réaction de dépôt de carbone et qui est choisi parmi Fe, Mo, Ni, Pt et Pd.

Le métal alcalin A est choisi parmi Li, Na et K, Li étant particulièrement préféré. De préférence, le métal alcalin est le même dans les deux oxydes.

L'oxyde OC1 peut être un oxyde $A_zM^1_{(1-a)}M^2_aXO_4$ dans lequel M¹ représente au moins un élément choisi parmi Mn, Co, Cu et Ge, M² représente un métal de transition autre que Mn et Co, $0 \leq a \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 2$ et X représente un élément choisi parmi P, Si, V et Ti, en particulier un oxyde LiMnPO₄ dans lequel Mn peut être remplacé partiellement par Co et/ou Ni. L'oxyde LiMnPO₄ est particulièrement préféré.

L'oxyde OC2 peut être un oxyde $A_zM^3_{(1-b)}M^4_bX'O_4$ ou un oxyde $A_x[M^3_{(1-c)}M^4_c](X''O_4)_3$ dans lequel M³ représente au moins un élément choisi parmi Fe, Mo, Pt et Pd, M⁴ représente un métal de transition différent du M³, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,5$, $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq z \leq 2$, X' ou X'' représente au moins un élément choisi parmi P, Si, S, V, Ti et Ge. L'oxyde OC2 peut en outre être un oxyde LiFeBO₃. Les oxydes LiFePO₄, LiFeVO₄, Li₂FeSiO₄, LiFeTiO₄ et Li₂FeGeO₄ sont particulièrement préférés comme oxyde OC2, plus particulièrement LiFePO₄.

Le matériau selon l'invention est préparé à partir des précurseurs de ses éléments constitutifs. Le procédé de préparation comprend les étapes suivantes:

- a) préparation de particules d'oxyde OC1 à partir de ses précurseurs;
- b) introduction des particules d'oxyde OC1 dans une solution de précurseurs de l'oxyde OC2 et mise en œuvre d'un traitement thermique pour faire réagir les précurseurs de l'oxyde OC2;
- c) mise en contact des particules d'oxyde OC1 portant un revêtement d'oxyde OC2, avec un précurseur organique de carbone et mise en œuvre d'un traitement thermique pour réduire le précurseur organique en carbone.

Un précurseur de Li est choisi parmi l'oxyde de lithium Li₂O, l'hydroxyde de lithium, le carbonate de lithium Li₂CO₃, le phosphate neutre Li₃PO₄, le

- 6 -

phosphate acide LiH_2PO_4 , l'orthosilicate de lithium, le métasilicate de lithium, les polysilicates de lithium, le sulfate de lithium, l'oxalate de lithium et l'acétate de lithium. Plusieurs précurseurs peuvent être utilisés simultanément. Le précurseur de lithium est de préférence Li_2CO_3 .

- 5 Un précurseur de fer peut être choisi parmi l'oxyde de Fe(III) , la magnétite Fe_3O_4 , le phosphate de Fe(III) , le nitrate de Fe(III) , le sulfate de Fe(III) , l'hydroxyphosphate de fer et de lithium, le sulfate de Fe(III) et le nitrate de Fe(III)

- 10 Un précurseur de manganèse peut être choisi parmi le dioxyde de manganèse, le nitrate de manganèse $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et le sulfate de manganèse $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Le précurseur de Ni peut être choisi parmi le sulfate $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le nitrate $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'acétate $\text{Ni(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, l'oxalate du nickel $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et le phosphate $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

- 15 Le précurseur de Co peut être choisi parmi l'oxyde Co_3O_4 , le nitrate $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'acétate $(\text{Co(CH}_3\text{COO)})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, le sulfate de Co(II) , le nitrate du cobalt, l'oxalate de cobalt $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et le phosphate $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Le pentoxyde de di-vanadium peut être utilisé comme précurseur de V.

- 20 Lorsque X ou X' est P, et que le précurseur de Li ou de M n'est pas un phosphate, l'acide phosphorique H_3PO_4 ou l'hydroxyphosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ peut être utilisé comme précurseur de P.

Lorsque X ou X' est S, le précurseur de S peut être $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Lorsque X ou X' est Ge, le précurseur de Ge peut être un germanate de tétra-alkyl ammonium.

- 25 Dans un mode de réalisation avantageux, on utilise au moins un composé parmi ceux mentionnés ci-dessus qui est précurseur de plusieurs éléments constitutifs de l'oxyde.

- 30 La préparation des particules OC1 dans l'étape a) peut être effectuée par les procédés connus dans l'art antérieur, consistant à dissoudre les précurseurs au moins partiellement dans un liquide support, à appliquer un traitement thermique pour faire réagir les précurseurs et provoquer la précipitation de l'oxyde OC1, à laisser refroidir le milieu réactionnel, à récupérer les particules, à les laver et les sécher. La température du traitement thermique est avantageusement de 120°C à

- 7 -

250°C. La température de séchage est avantageusement comprise entre 80 et 140°C.

Dans l'étape b), le traitement thermique est effectué avantageusement à une température comprise entre 120°C et 250°C, et la récupération des particules
5 composites est effectuée d'une manière analogue à celle de l'étape a).

Dans les étapes a) et b), le liquide support des précurseurs est avantageusement de l'eau, de préférence déminéralisée et dégazée.

L'étape c) peut être effectuée de différentes manières.

Selon un premier mode de réalisation, le dépôt de carbone sur les
10 particules composites ayant un cœur d'un oxyde complexe OC1 et un enrobage d'oxyde complexe OC2 peut être effectué par pyrolyse d'un précurseur organique. Le précurseur organique soumis à la pyrolyse peut être choisi parmi les hydrocarbures et leurs dérivés, particulièrement les espèces polycycliques aromatiques telles que le goudron ou le brai, le pérylène et ses dérivés, les
15 composés polyhydriques comme les sucres et les hydrates de carbone, leurs dérivés, et les polymères. Comme exemples de polymères, on peut citer les polyoléfines, les polybutadiènes, l'alcool polyvinylique, les produits de condensation des phénols, y compris ceux obtenus à partir de réaction avec des aldéhydes, les polymères dérivés de l'alcool furfurylique, les polymères dérivés
20 du styrène, du divinylbenzène, du naphthalène, du pérylène, de l'acrylonitrile, et de l'acétate de vinyle, la cellulose, l'amidon et leurs esters et éthers, et leurs mélanges. Lorsque le précurseur est soluble dans l'eau (par exemple le glucose, le lactose et leurs dérivés), la pyrolyse peut être effectuée sur le précurseur en solution aqueuse. La pyrolyse est généralement effectuée à des températures
25 entre 100 et 1000°C.

Selon un deuxième mode de réalisation, le dépôt de carbone sur les particules complexes peut être effectuée par mise en contact desdites particules complexes avec un composé qui a une ou plusieurs liaisons carbone-halogène, et réduction dudit composé, selon le schéma réactionnel $CY-CY + 2e^- \Rightarrow -C=C- +$
30 $2Y^-$ dans lequel Y représente un halogène ou un pseudo-halogène. Cette réaction peut être effectuée à des températures basses ou moyennes, inférieures à 400°C. Par pseudo-halogène, on entend un radical organique ou inorganique susceptible d'exister sous forme d'ion Y^- et de former le composé protoné correspondant HY. Parmi les halogènes et pseudo-halogènes, on peut citer en particulier F, Cl, Br, I,
35 CN, SCN, CNO, OH, N₃, RCO₂, RSO₃, R représentant H ou un radical organique.

- 8 -

La formation par réduction de liaisons CY est effectuée de préférence en présence d'éléments réducteurs, par exemple l'hydrogène, le zinc, le magnésium les ions Ti^{3+} , Ti^{2+} , Sm^{2+} , Cr^{2+} , V^{2+} , les tétrakis(dialkylamino éthylène) ou les phosphines. Parmi les composés susceptibles de générer du carbone par
5 réduction, on peut citer les perhalocarbones, en particulier sous forme de polymères tels que l'hexachlorobutadiène et l'hexachlorocyclopentadiène.

Selon un troisième mode de réalisation, le dépôt de carbone sur les particules complexes peut être effectué par mise en contact desdites particules complexes avec un composé qui a une ou plusieurs liaisons -CH-CY- et
10 élimination du composé hydrogéné HY, Y étant tel que défini ci-haut, par une réaction à basse température selon le schéma réactionnel $-CH-CY- + B \Rightarrow -C=C- + BHY$. Comme exemples de composés utilisables dans ce mode de réalisation, on peut citer les composés organiques comportant un nombre équivalent d'atomes d'hydrogène et de groupes Y, tels les hydrohalocarbones, en particulier
15 les polymères tel que les polyfluorures, les polychlorure, les polybromures, les polyacétates de vinylidène, et les hydrates de carbone. La déshydro(pseudo)halogénéation peut être obtenue à basse température, y compris la température ambiante, par l'action d'une base susceptible de réagir avec le composé HY pour former un sel. La base peut être une base tertiaire, choisie
20 notamment parmi les amines, les amidines, les guanidines, les imidazoles, ou une base inorganiques choisie parmi les hydroxydes alcalins et les composés organométalliques se comportant comme des bases fortes telles que $A(N(Si(CH_3)_3)_2$, $LiN[CH(CH_3)_2]_2$ et le butyl lithium.

Un matériau selon l'invention est particulièrement utile comme matière
25 active de l'électrode positive d'une batterie au lithium. L'électrode positive est constituée par un matériau composite déposé sur un collecteur de courant. Le collecteur de courant est un métal stable en oxydation qui peut être de l'aluminium, du titane, ou un acier inoxydable. Le matériau composite comprend au moins 60% en poids de matériau selon l'invention, éventuellement un liant
30 et/ou un additif conférant une conduction électronique. Le liant peut être un poly(fluorure de vinylydiène) ou PVDF, un copolymère poly(vinylydiène fluoro-co-hexafluoropropène) ou PVDF-HFP, un poly(tétrafluoroéthylène) ou PTFE, un poly(éthylène-co-propylène-co-5-méthylène-2-norbornène) (EPDM), un poly(métacrylate de méthyle) ou PMMA, et il représente au plus 15% en poids
35 du matériau composite. L'additif de conduction électronique est choisi avantageusement parmi les matériaux carbonés, en particulier les noirs de

- 9 -

carbone, les noirs d'acétylène et les graphites, et il représente au plus 25% en poids du matériau composite.

L'électrode selon l'invention peut être utilisée dans une batterie dont l'électrode négative est une feuille de lithium ou d'alliage intermétallique de lithium, ou un matériau capable d'insérer des ions lithium de manière réversible. L'électrolyte comprend au moins un sel de lithium en solution dans un solvant qui peut être choisi parmi les solvants liquides aprotiques polaires éventuellement gélifiés par addition d'un polymère et les polymères solvatants éventuellement plastifiés par un solvant liquide aprotique. Le sel de lithium peut être choisi parmi les sels classiquement utilisés dans les matériaux à conduction ionique pour des dispositifs électrochimiques fonctionnant par échange d'ions lithium. A titre d'exemple, on peut citer $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ (LiTFSI), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiBOB, LiFSI ou LiI.

La présente invention est décrite ci-après plus en détails, à l'aide d'exemples de réalisation auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Exemple 1

Particules de LiMnPO_4 enrobées par LiFePO_4

Préparation de particules de LiMnPO_4

- Sous atmosphère d'azote, on a préparé:
- une solution A par dissolution de 4,62 g de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans 30 mL d'eau déminéralisée et dégazée;
 - une solution B par dissolution de 9,27 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 50 mL d'eau déminéralisée et dégazée;
 - une solution C par dissolution de 4,0 g d'une solution aqueuse à 85% de H_3PO_4 dans 10 mL d'eau déminéralisée et dégazée.

On a mélangé les solutions B et C, puis on y a ajouté graduellement la solution A. On a constaté que la viscosité du milieu réactionnel augmente au fur et à mesure de l'addition de la solution A et le pH final mesuré est de 6,6. Dans le milieu réactionnel ainsi obtenu, la concentration en Mn est 0,4 M et le rapport Li/Mn/P est 3/1/1.

Le milieu réactionnel a ensuite été versé sous atmosphère d'azote dans un récipient en PTFE intégré dans une enceinte pressurisable en acier inoxydable

- 10 -

(Parr, volume de 325 ml), et l'ensemble a été mis dans une étuve à 220°C pendant 7 heures, puis refroidi à la température ambiante. La poudre précipitée a été récupérée par filtration, lavée 3 fois avec 100 ml d'eau distillée, puis séchée dans une étuve à 90°C pendant 12 h sous azote.

- 5 L'ensemble du processus a été reproduit deux fois, et l'on a ainsi obtenu de 12 g d'un composé sous forme d'une poudre de couleur beige. Le diagramme de diffraction des rayons X est représenté sur la figure 1. Il montre que le composé est une phase unique qui présente une structure orthorhombique dont les paramètres sont $a = 10,43100 \text{ \AA}$; $b = 6,09470 \text{ \AA}$; $c = 4,773660 \text{ \AA}$.

10 Enrobage des particules de LiMnPO_4 par LiFePO_4

Sous atmosphère d'azote, on a préparé:

- une solution D par dissolution de 3,08 g de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans 40 mL d'eau déminéralisée et dégazée;
 - une solution E par dissolution de 10,0 g de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 4,75 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dans 50 mL d'eau déminéralisée et dégazée.
- 15

On a ajouté la solution D graduellement à la solution E. Comme précédemment, la viscosité augmente au fur et à mesure de l'addition de la solution D et le pH final mesuré est de 10,3. Dans la solution de précurseurs de LiFePO_4 ainsi obtenue, le rapport Li/Fe/P est 2/1/1.

- 20 On a introduit dans cette solution de précurseurs, 10 g de particules de LiMnPO_4 préparé selon le mode opératoire ci-dessus. Le milieu réactionnel ainsi obtenu a été versé sous atmosphère d'azote dans un récipient en PTFE intégré dans une enceinte pressurisable en acier inoxydable (Parr, volume de 325 -ml), et l'ensemble a été mis dans une étuve à 220°C pendant 7 heures, puis refroidi à la
- 25 température ambiante.

Le composé qui a précipité a été récupéré par filtration, lavé 3 fois avec 100 ml d'eau distillée, puis séché dans une étuve à 90°C pendant 12 h sous azote.

- On a ainsi obtenu de 15,1 g d'un composé sous forme d'une poudre de couleur beige. Le diagramme de diffraction des rayons X est représenté sur la
- 30 figure 2. Sur cette figure:

- les pics identifiés par le signe $\blacklozenge$ correspondent au composé LiFePO_4 ;
- les pics identifiés par le signe $\square$ correspondent au composé LiMnPO_4 .

- 11 -

Il apparaît ainsi que le composé obtenu comprend la phase LiFePO_4 et la phase LiMnPO_4 qui ont toutes deux la structure olivine et la phase orthorhombique avec différents paramètres de réseau:

LiMnPO_4 $a = 10,43100$, $b = 6,09470$, $c = 4,73660$

5 LiFePO_4 $a = 6,01890$, $b = 10,34700$, $c = 4,70390$

Dépôt de carbone

Le composé obtenu dans l'étape précédente a été introduit dans une solution d'acétate de cellulose dans un mélange acétone-isopropanol (1/1), le rapport acétate/ $[\text{LiMnPO}_4]\text{LiFePO}_4$ étant de 1/7, puis on a soumis le milieu
10 réactionnel, sous atmosphère inerte, à un traitement thermique comprenant une étape de 1 h à 400°C suivie d'une étape de 3 h à 600°C . On a obtenu le matériau final sous forme d'une poudre noire grisâtre.

Caractérisation

Les performances électrochimiques du matériau obtenu ont été
15 déterminées dans une cellule électrochimique dans laquelle ledit matériau constitue la cathode, l'anode est du lithium métal et l'électrolyte est une solution 1M de LiPF_6 dans un mélange EC-DEC 50/50, avec un régime théorique de C/24.

La figure 3 représente l'évolution du potentiel en fonction du temps, lors
20 d'un fonctionnement à un régime de C/24, ce qui correspond théoriquement à un cycle en 48 h. La figure 3 montre une durée de cycle de 36 h, du fait que l'on n'obtient pas toute la capacité théorique. Elle montre également la présence d'un premier plateau à 3,5 V correspondant à Fe et un second plateau à 4,0 V correspondant à Mn. Pour éviter la dégradation du solvant de l'électrolyte, le
25 potentiel est maintenu à 4,5 V au lieu de le faire monter davantage, et ainsi la capacité de la première charge est limitée à 94,9 mAh/g (au lieu de la valeur théorique de 170 mAh/g), ce qui équivaut un taux x de lithium extrait du matériau tel que $x = 0,558$.

La figure 4 représente le pourcentage de capacité (ordonnée de gauche) et
30 le rapport décharge/charge (D/C) (ordonnée de droite), en fonction du nombre de cycles. Au cours des cycles, la charge est effectuée à un régime de C/4 et la décharge à un régime de 1C. La figure 4 montre que la capacité réversible est de 99,5 mAh/g et que l'efficacité (rapport D/C) reste substantiellement maintenu autour de 99%.

- 12 -

La figure 5 représente le diagramme de Ragone du matériau, c'est-à-dire la variation de la capacité en fonction du régime de décharge. Elle montre que, à un régime de 10C, la capacité délivrée est de 53 mAh/g.

Exemple 2

5 **Particules de LiMnPO_4 enrobées par LiFePO_4**

On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 1 pour la préparation des particules de LiMnPO_4 enrobées par LiFePO_4 .

Dépôt de carbone

10 Les particules de LiMnPO_4 enrobées par LiFePO_4 ont été introduites dans une solution de lactose dans l'eau le rapport lactose/ $[\text{LiMnPO}_4]\text{LiFePO}_4$ étant de 1/10, puis on a soumis le milieu réactionnel à un traitement thermique sous atmosphère inerte comprenant une étape de 1 h à 400°C suivie d'une étape de 3 h à 600°C. On a obtenu le matériau final sous forme d'une poudre noire grisâtre.

Caractérisation

15 Les performances électrochimiques du matériau obtenu ont été déterminées de la même manière que dans l'exemple 1. La figure 6 représente l'évolution du potentiel en fonction du temps. Elle montre que la capacité de la première charge est de 116 mAh/g, ce qui équivaut un taux de lithium extrait du matériau $x = 0,682$.

20 La figure 7 représente le pourcentage de capacité (ordonnée de gauche) et le rapport décharge/Charge (D/C) (ordonnée de droite), en fonction du nombre de cycles. Au cours des cycles, la charge est effectuée à un régime de C/4 et la décharge à un régime de 1C. La figure 7 montre que la capacité réversible est de 119,3 mAh/g et que le rapport D/C reste substantiellement constant.

25 La figure 8 représente le diagramme de Ragone du matériau, c'est-à-dire la variation de la capacité en fonction du régime de décharge. Elle montre que, à un régime de 10C, la capacité délivrée est de 65,5 mAh/g.

Exemple comparatif

Particules de $\text{LiMn}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$

30 A titre comparatif, on a préparé des particules d'un phosphate LiMPO_4 dans lequel M représente Fe partiellement remplacé par Mn, et on a déposé sur lesdites particules un revêtement de carbone par carbonisation d'un précurseur carboné de la même manière que dans l'exemple 1.

- 13 -

Préparation de particules de $\text{LiMn}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$

Sous atmosphère d'azote, on a préparé :

- une solution A par dissolution de 4,62 g de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans 30 mL d'eau déminéralisée et dégazée;
- 5 - une solution F par dissolution de 3,33 g de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 4,02g de $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et 4,75g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dans 50 mL d'eau déminéralisée et dégazée.

On a ajouté graduellement la solution A à la solution F. On a constaté que la viscosité du milieu réactionnel augmente au fur et à mesure de l'addition de la
10 solution A et le pH final mesuré est de 10,7. Dans le milieu réactionnel ainsi obtenu, le rapport Li/Mn/Fe/P est de 3/0,66/0,33/1.

Le milieu réactionnel a ensuite été versé sous atmosphère d'azote dans un récipient en PTFE intégré dans une enceinte pressurisable en acier inoxydable (Parr, volume de 325 ml), et l'ensemble a été mis dans une étuve à 220°C
15 pendant 7 heures, puis refroidi à la température ambiante. La poudre précipitée a été récupérée par filtration, lavée 3 fois avec 100 ml d'eau distillée et puis séchée dans une étuve à 90°C pendant 12 h sous azote.

On a ainsi obtenu de 6,2 g d'un composé sous forme d'une poudre de couleur gris clair. Le diagramme de diffraction des rayons X est représenté sur la
20 figure 9. Il montre que le composé est une phase unique qui présente une structure orthorhombique.

Dépôt de carbone

Le composé obtenu dans l'étape précédente a été introduit dans une solution d'acétate de cellulose dans un mélange acétone-isopropanol (1 :1), le
25 rapport acétate / $\text{LiMn}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$ étant de 1/7, puis on a soumis le milieu réactionnel à un traitement thermique sous atmosphère inerte comprenant une étape de 1 h à 400°C suivie d'une étape de 3 h à 600°C. On a obtenu le matériau final sous forme d'une poudre noire grisâtre.

Caractérisation

30 Les performances électrochimiques du matériau obtenu ont été déterminées de la même manière que dans l'exemple 1.

La figure 10 représente l'évolution du potentiel en fonction du temps. Elle montre que la capacité de la première charge est de 54,5 mAh/g, ce qui équivaut

- 14 -

un taux de lithium extrait du matériau $x = 0,32$. La capacité réversible est de 55,7 mAh/g.

La figure 11 représente le diagramme de Ragone du matériau. Elle montre que, à un régime de 10C, la capacité délivrée est de 23,3 mAh/g.

- 5 Il apparaît ainsi que, pour des matériaux ayant une composition globale similaire, la forme "particules comprenant un noyau de LiMnPO_4 enrobé de LiFePO_4 " donne des performances électrochimiques nettement supérieures à celles de la forme "particules d'un oxyde complexe $\text{LiFe}_{1-n}\text{Mn}_n\text{PO}_4$ ", les particules portant, dans les deux cas, un dépôt de carbone.

Revendications

1. Matériau d'électrode positive constitué de particules ayant un cœur d'un oxyde complexe OC1, un enrobage au moins partiel d'un oxyde complexe OC2 et une couche adhérente de carbone à la surface dudit enrobage, ledit matériau étant caractérisé en ce que:

- l'oxyde complexe OC1 a un potentiel supérieur à 2,5 V et il est choisi parmi les oxydes d'un métal alcalin A choisi parmi Li, Na et K et d'au moins un élément choisi parmi Mn, Co, Ge, Au, Ag, et Cu, et
- l'oxyde OC2 est un oxyde de métal alcalin A choisi parmi Li, Na et K et d'au moins un métal qui a un effet catalytique sur la réaction de dépôt de carbone et qui est choisi parmi Fe, Mo, Ni, Pt et Pd.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal alcalin A est le même dans OC1 et dans OC2.

3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxyde OC1 est un oxyde $A_z M^1_{(1-a)} M^2_a X O_4$ dans lequel M^1 représente au moins un élément choisi parmi Mn, Co, Cu et Ge, M^2 représente un métal de transition autre que Mn et Co, $0 \leq a \leq 0,5$, $0 < z \leq 2$ et X représente un élément choisi parmi P, Si, V et Ti.

4. Matériau selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'oxyde OC1 est $LiMnPO_4$ dans lequel Mn peut être remplacé partiellement par Co et/ou Ni.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'oxyde OC2 est choisi parmi:

- $LiFeBO_3$;
- les oxydes $A_z M^3_{(1-b)} M^4_b X' O_4$ et les oxydes $A_x [(M^3_{(1-c)} M^4_c)_2 (X'' O_4)_3]$ dans lesquels M^3 représente au moins un élément choisi parmi Fe, Mo, Pt et Pd, M^4 représente un métal de transition différent du M^3 , $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,5$, $0 < x \leq 3$, $0 < z \leq 2$, X' ou X'' représente au moins un élément choisi parmi P, Si, S, V, Ti et Ge.

6. Matériau selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'oxyde OC2 est choisi parmi LiFePO_4 , LiFeVO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, LiFeTiO_4 et $\text{Li}_2\text{FeGeO}_4$.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le cœur d'oxyde OC1 a une taille moyenne de 20 nm à 100 μm , la couche d'oxyde OC2 a une épaisseur de 1 nm à 6 μm , et le dépôt de carbone a une épaisseur de 0,1 nm à 100 nm.

8. Procédé de préparation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- a) préparation de particules d'oxyde OC1 à partir de précurseurs dudit oxyde OC1;
- b) introduction des particules d'oxyde OC1 dans une solution de précurseurs de l'oxyde OC2 et mise en œuvre d'un traitement thermique pour faire réagir lesdits précurseurs de l'oxyde OC2;
- c) mise en contact des particules d'oxyde OC1 portant un revêtement d'oxyde OC2, avec un précurseur organique de carbone et mise en œuvre d'un traitement thermique pour réduire le précurseur organique en carbone.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la préparation des particules OC1 dans l'étape a) est effectuée par un procédé consistant à dissoudre les précurseurs au moins partiellement dans un liquide support, à appliquer un traitement thermique pour faire réagir les précurseurs et provoquer la précipitation de l'oxyde OC1, à laisser refroidir le milieu réactionnel, à récupérer les particules, à les laver et les sécher.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le traitement thermique est effectué à une température comprise entre 120°C et 250°C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le traitement thermique de l'étape b) est effectué à une température comprise entre 120°C et 250°C.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que l'étape c) est effectuée selon l'une des modalités suivantes:

- pyrolyse d'un précurseur organique, choisi parmi les hydrocarbures et leurs dérivés, les composés polyhydriques et les polymères;
- mise en contact des particules complexes issues de l'étape b) avec un composé qui a une ou plusieurs liaisons carbone-halogène, et réduction dudit composé, à des températures basses ou moyennes, inférieures à 400°C;
- mise en contact des particules complexes issues de l'étape b) avec un composé qui a une ou plusieurs liaisons -CH-CY- et élimination du composé hydrogéné HY, Y, par une réaction à basse température, selon le schéma réactionnel $\text{-CH-CY-} + \text{B} \Rightarrow \text{-C=C-} + \text{BHY}$, dans lequel Y désigne un halogène ou un pseudo-halogène et B désigne une base.

13. Electrode constituée par un matériau composite déposé sur un collecteur de courant, caractérisée en ce que ledit matériau composite comprend un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comme matière active.

14. Electrode selon la revendication 13, caractérisé en ce que le collecteur de courant est un métal stable en oxydation choisi parmi l'aluminium, le titane, et l'acier inoxydable.

15. Electrode selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que le matériau composite comprend au moins 60% en poids de matière active, un liant et/ou un additif conférant une conduction électronique.

16. Batterie comprenant une électrode positive, une électrode négative et un électrolyte, dans laquelle l'électrode négative est une feuille de lithium ou d'alliage intermétallique de lithium, ou un matériau capable d'insérer des ions lithium de manière réversible, et l'électrolyte comprend au moins un sel de lithium en solution dans un solvant, caractérisé en ce que l'électrode positive est une électrode telle que définie à l'une quelconque des revendications 13 à 15.

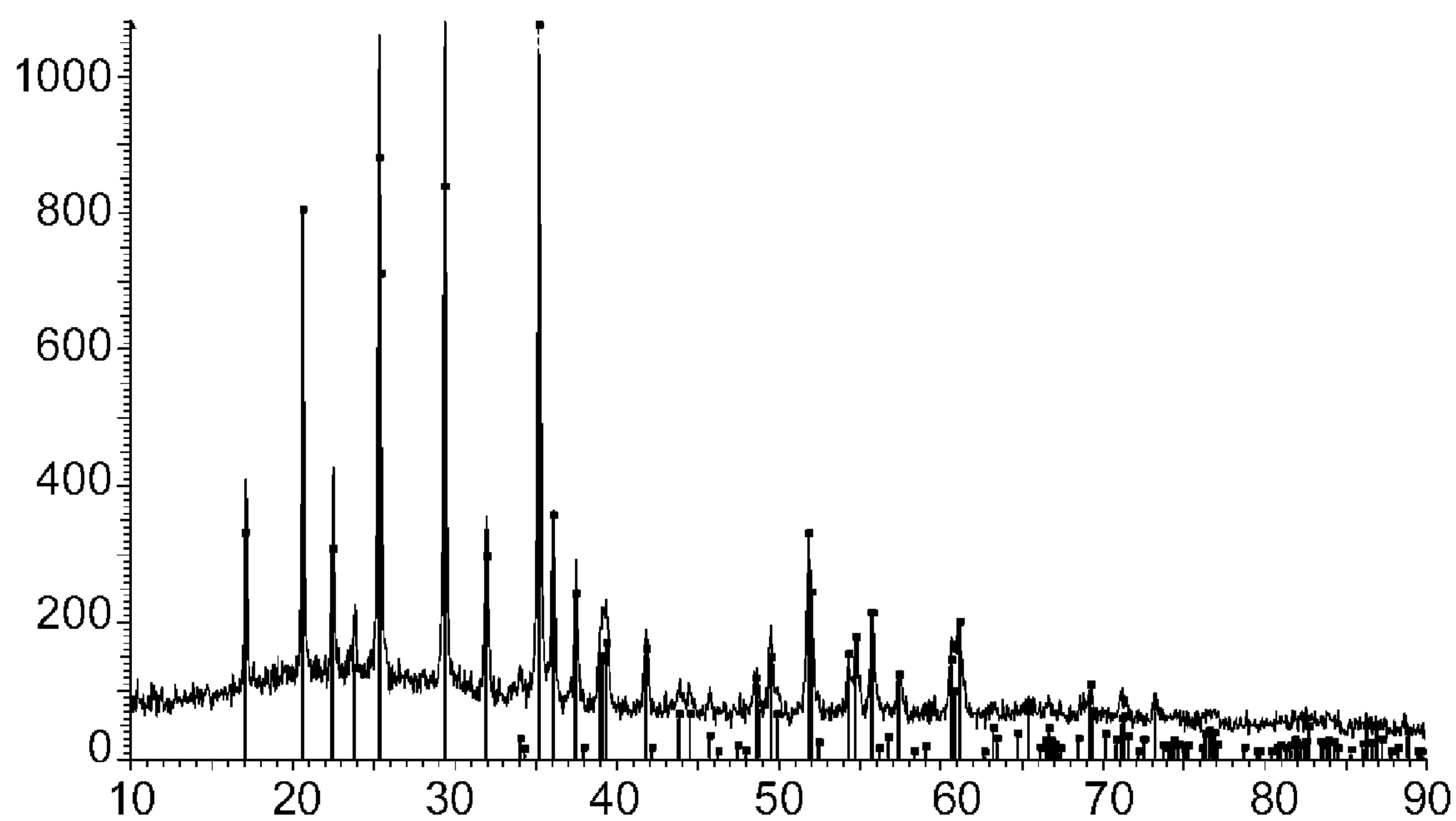
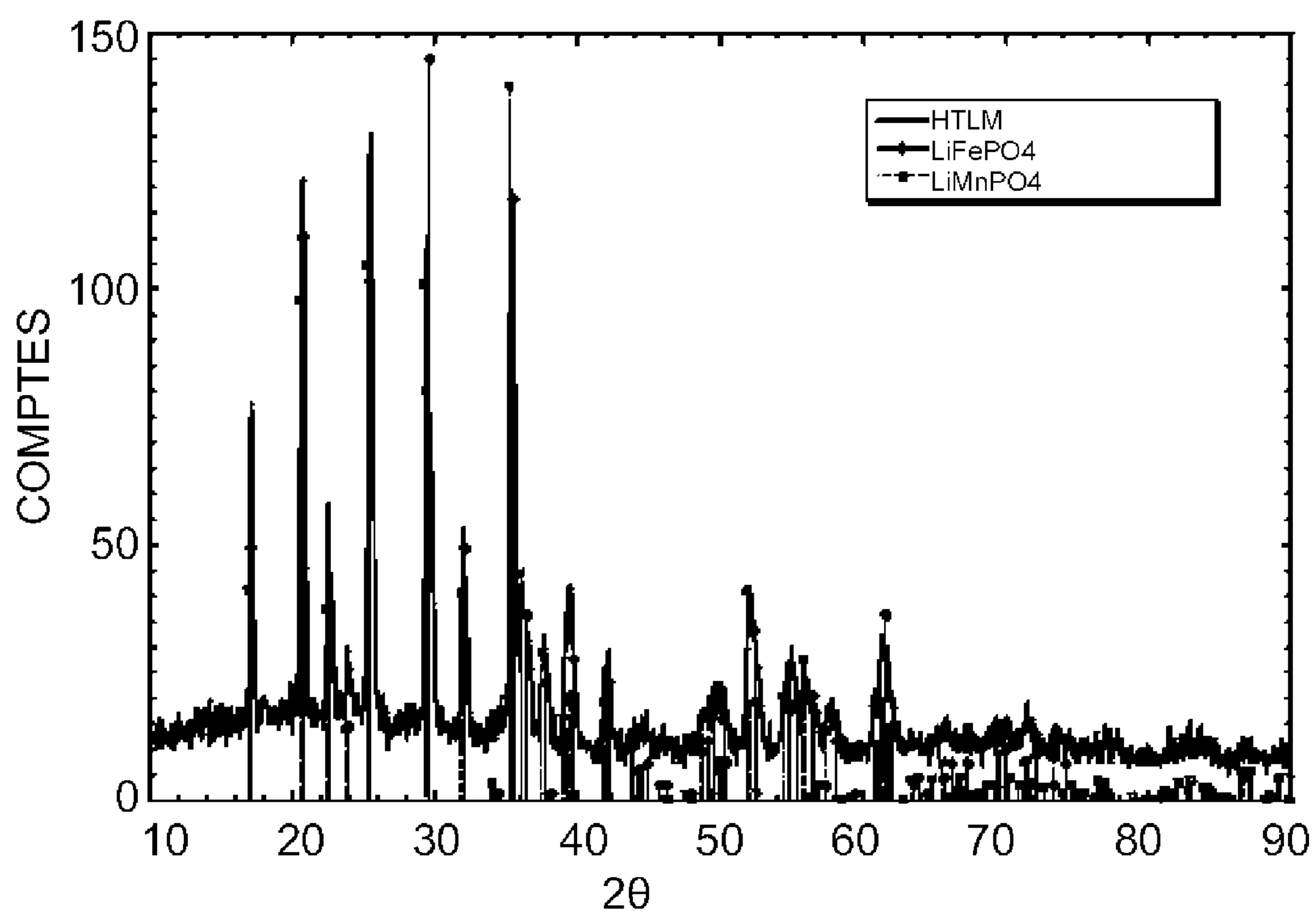
17. Batterie selon la revendication 16, dans laquelle le solvant est un solvant liquide aprotique polaire.

18. Batterie selon la revendication 17, dans laquelle le solvant aprotique polaire est en outre gélifié par addition d'un polymère.

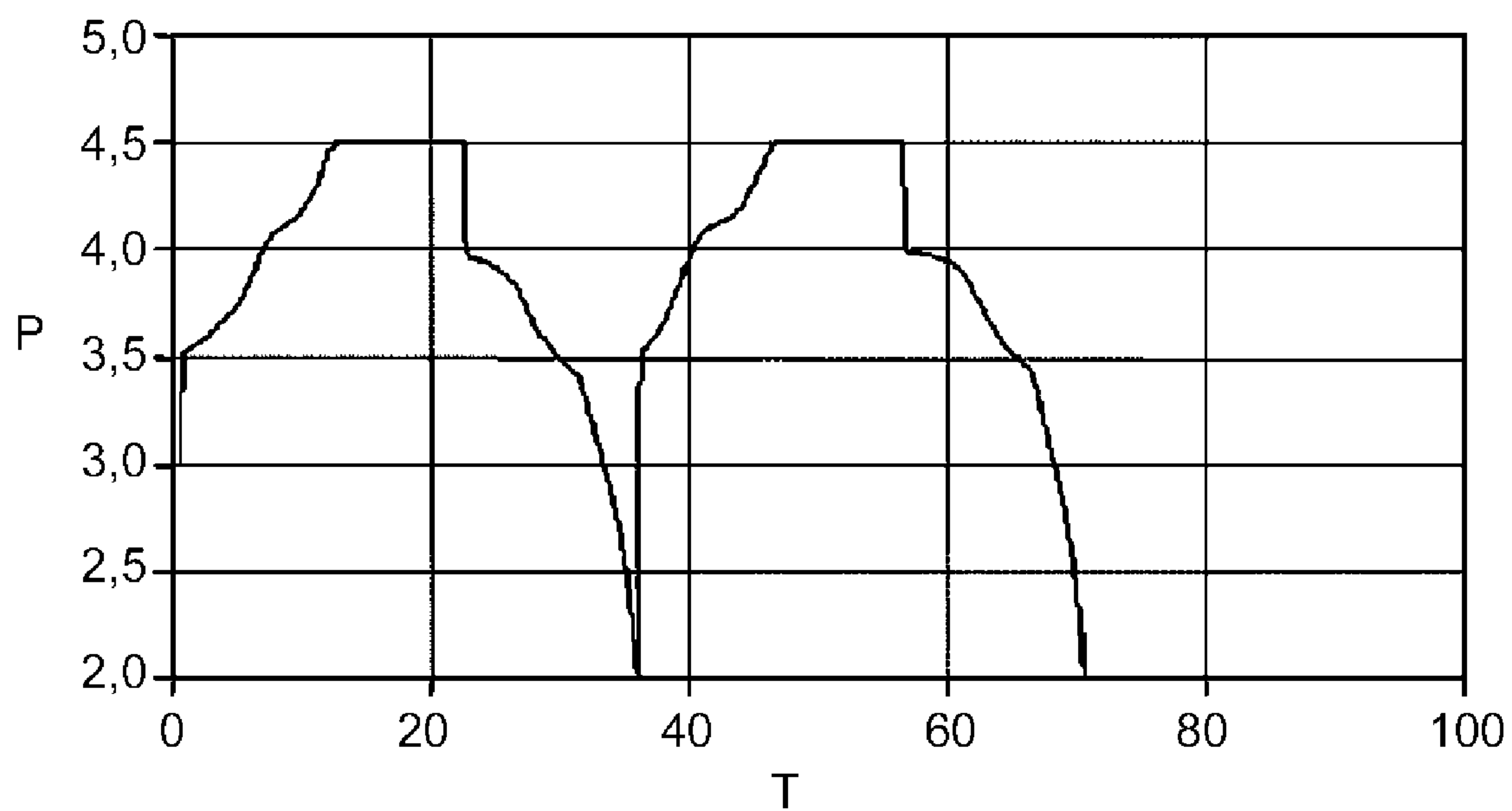
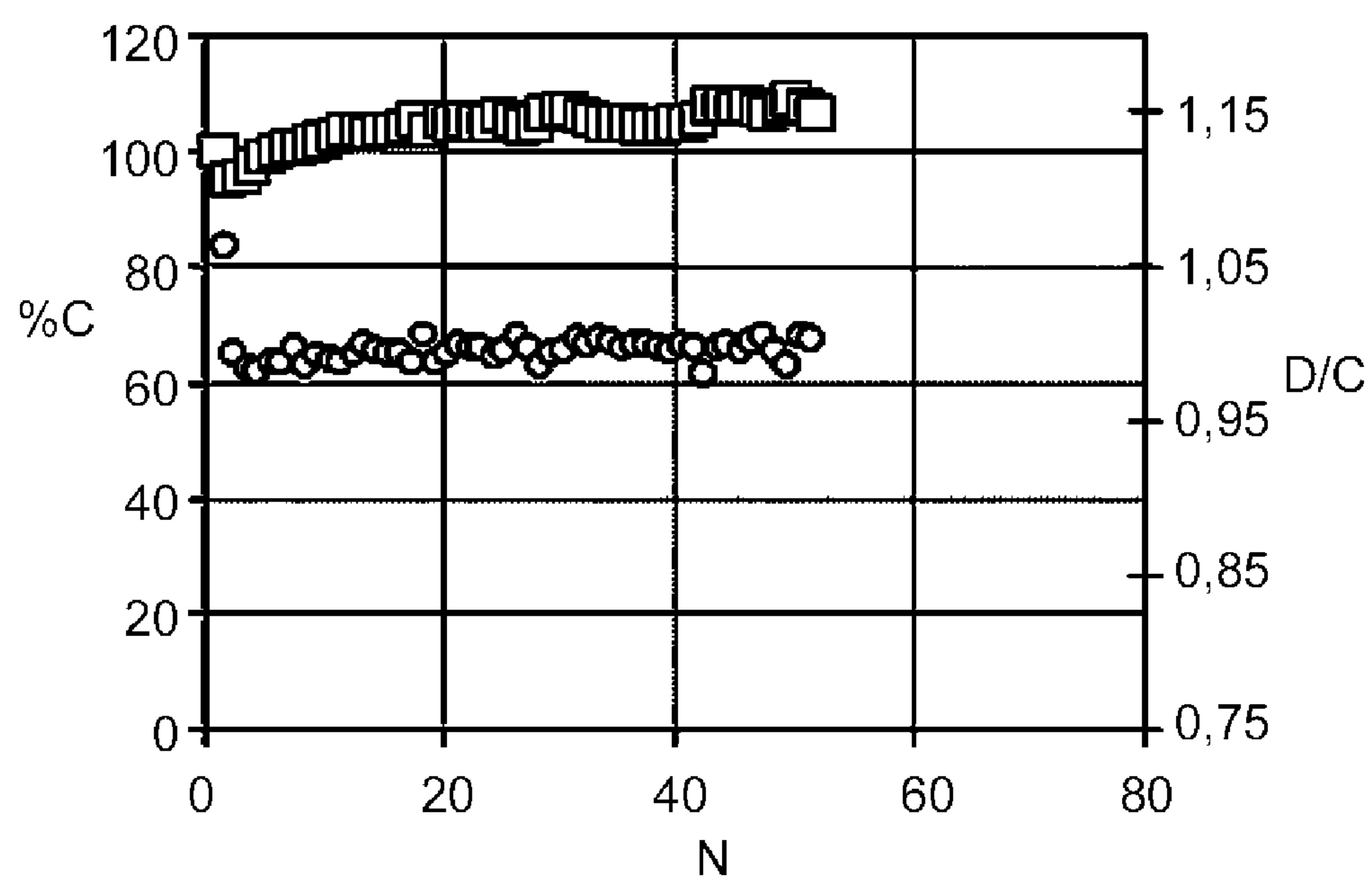
19. Batterie selon la revendication 16, dans laquelle le solvant est un polymère solvatant.

20. Batterie selon la revendication 19, dans laquelle le polymère solvatant est en outre plastifié par un solvant liquide aprotique.

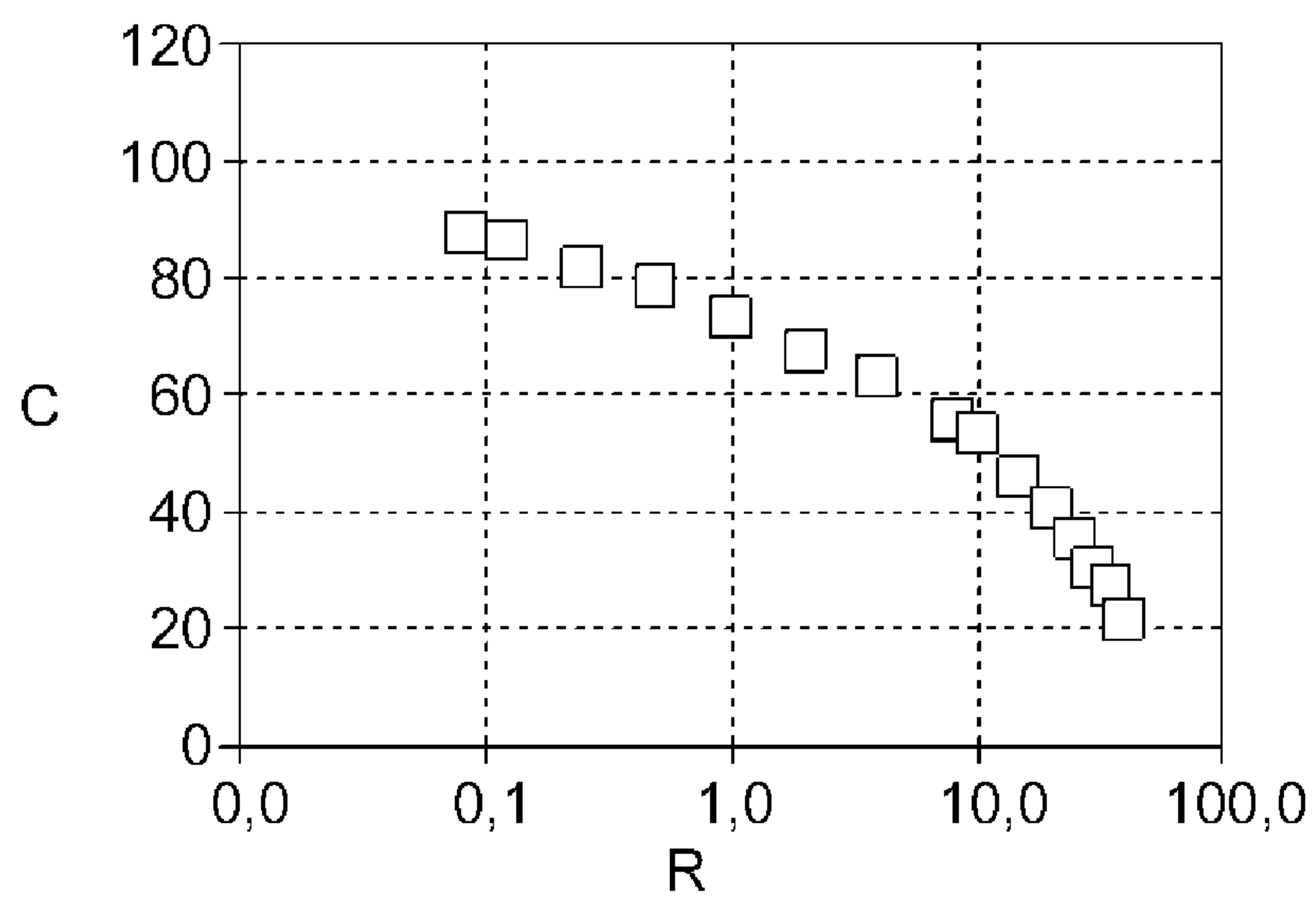
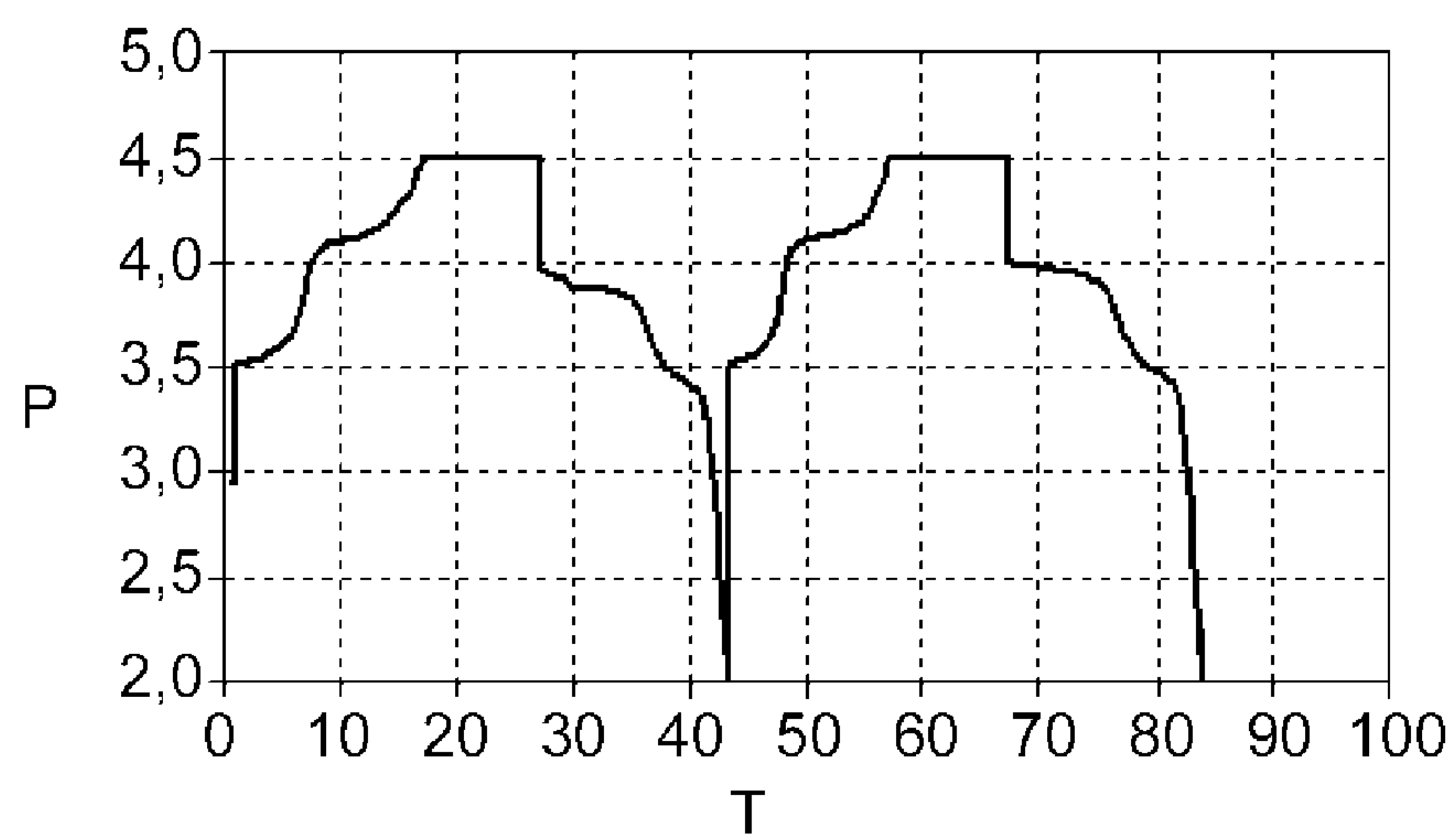
1/6

FIG. 1FIG. 2

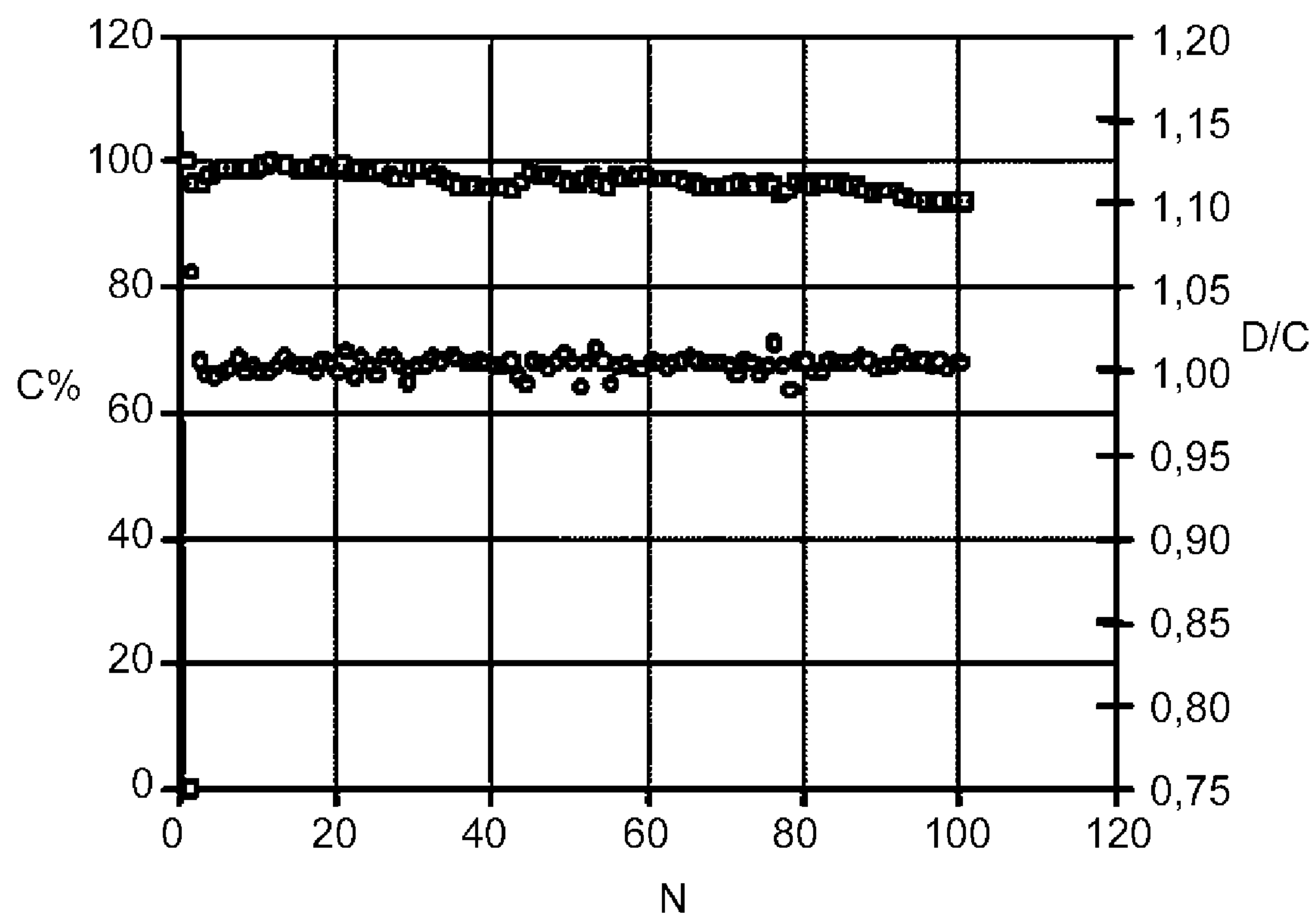
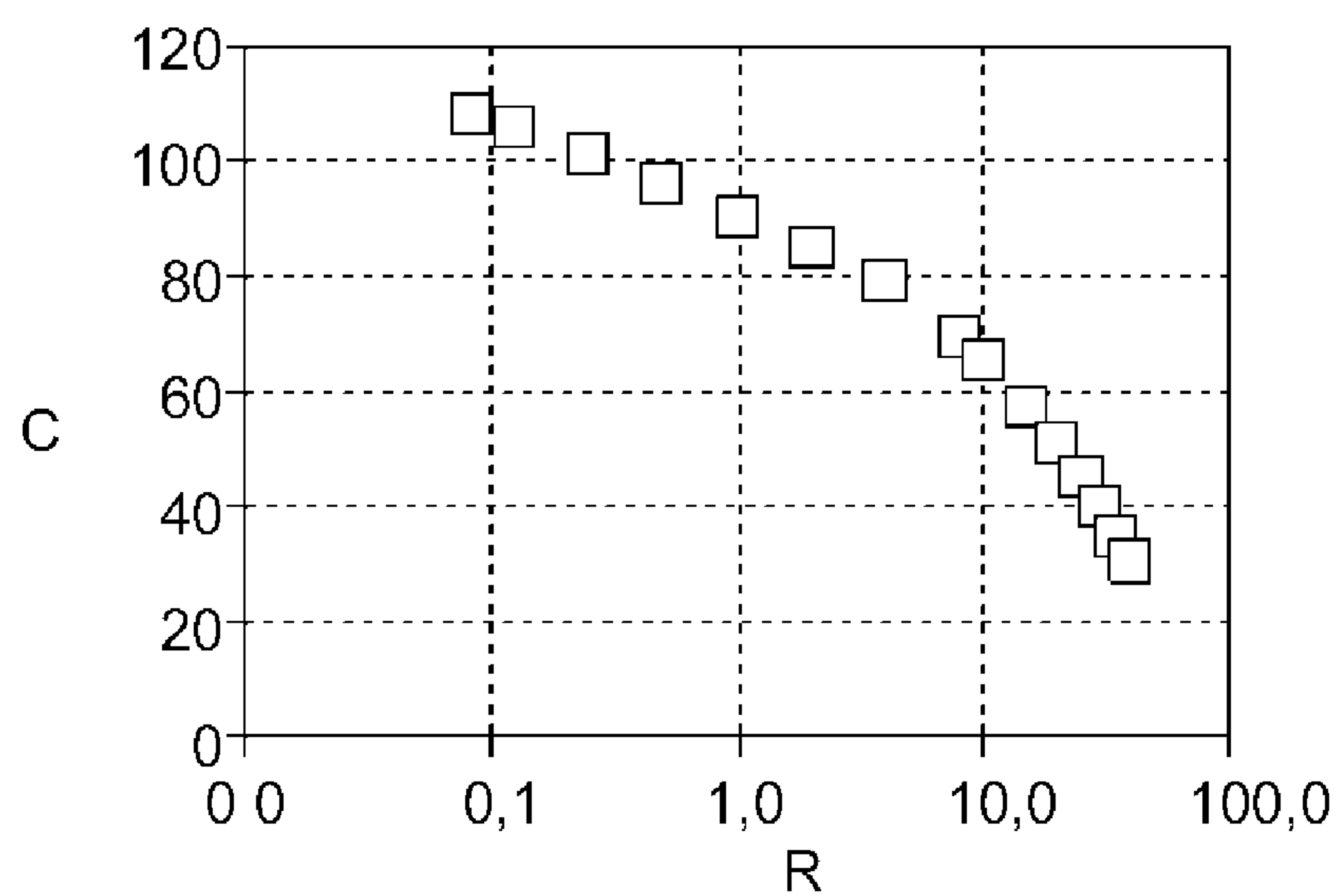
2/6

FIG. 3FIG. 4

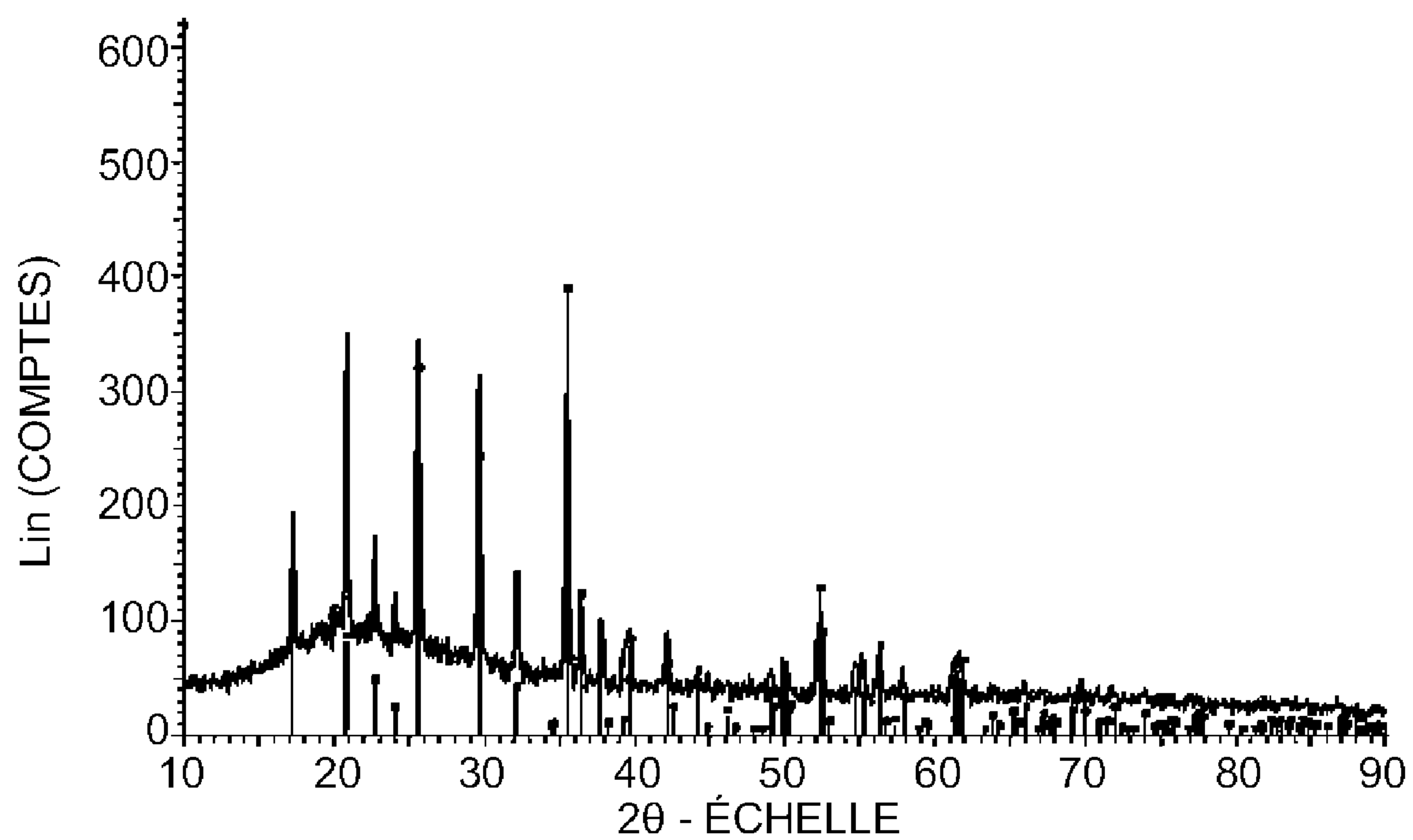
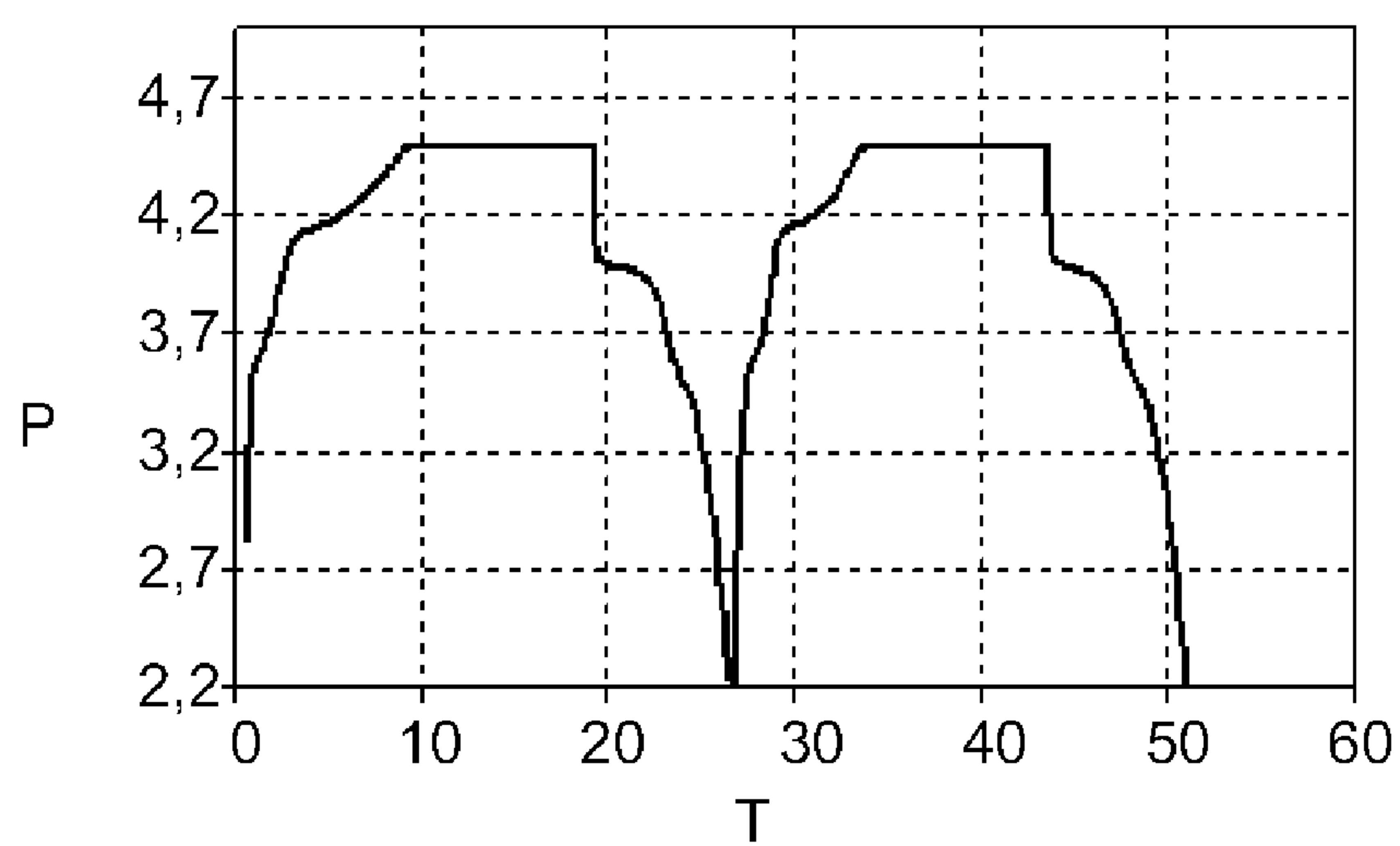
3/6

FIG. 5FIG. 6

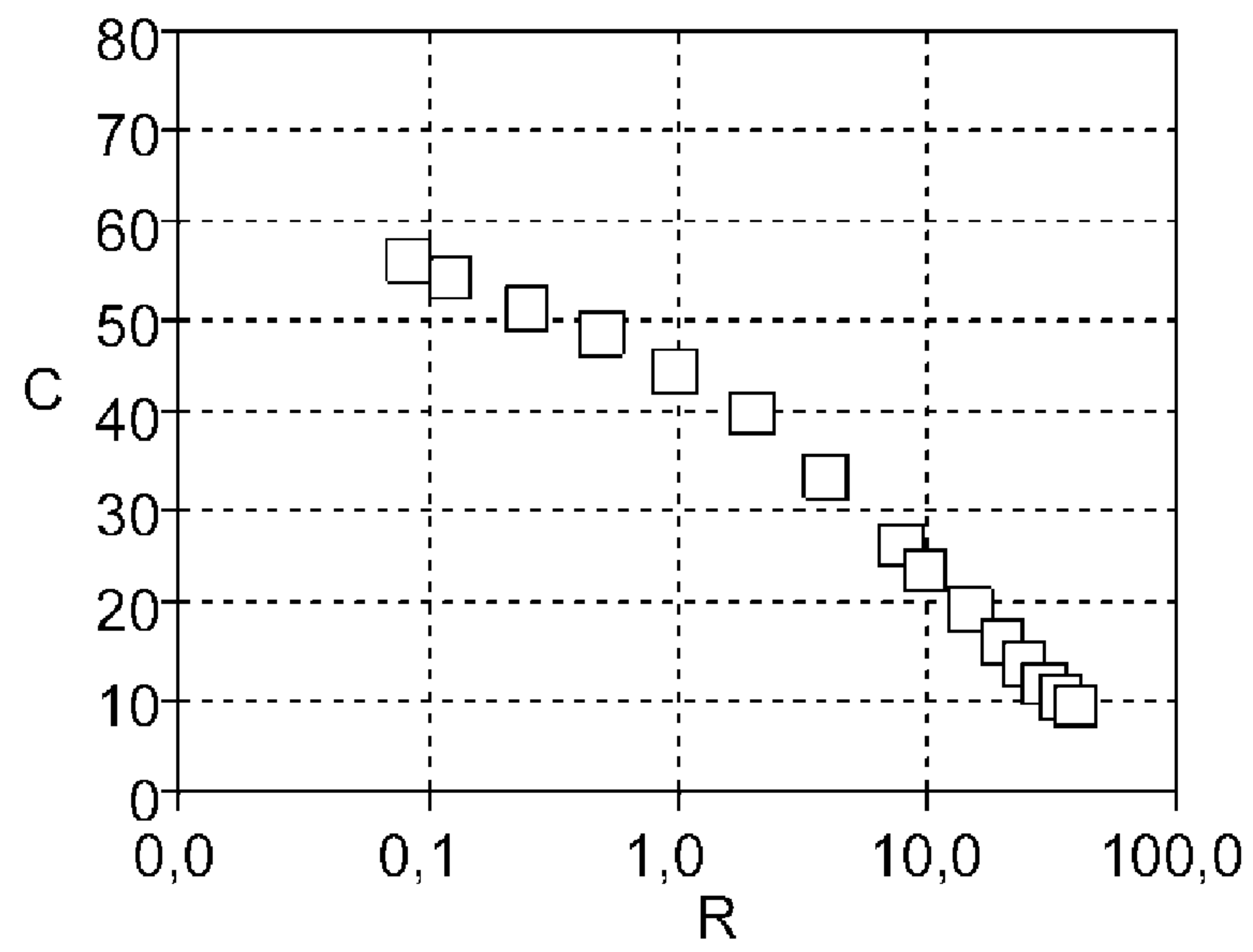
4/6

FIG. 7FIG. 8

5/6

FIG. 9FIG. 10

6/6

FIG. 11

