



SPF Economie, PME, Classes
Moyennes & Energie
Office de la Propriété intellectuelle

1023239 B1

Date de délivrance : 06/01/2017

BREVET D'INVENTION

Date de priorité :

Classification internationale : C23C 24/08, H01M 4/04

Numéro de dépôt : BE2014/5132

Date de dépôt : 19/12/2014

Titulaire :

PRAYON
4480, Engis
Belgique

UNIVERSITE DE LIEGE Patent department
4031, ANGLEUR
Belgique

Inventeur :

Paez Carlos
4000 Liège
Belgique

Liquet Dimitri
4031 Angleur
Belgique

Calberg Cédric
4130 ESNEUX
Belgique

Heinrichs Benoît
4000 Liège
Belgique

ALIE Christelle
4000 LIEGE
Belgique

Procédé pour le dépôt de films minces par voie humide

L'invention se rapporte à un procédé de dépôt de films minces comprenant la préparation d'une solution contenant une ou plusieurs poudres d'oxydes de métaux de transition dans un solvant, le maintien de ladite solution sous agitation pour former un sol, la mise en oeuvre du sol sous forme dudit film d'oxyde de métaux de transition, caractérisé en ce que la poudre subit une étape de préparation préalable.

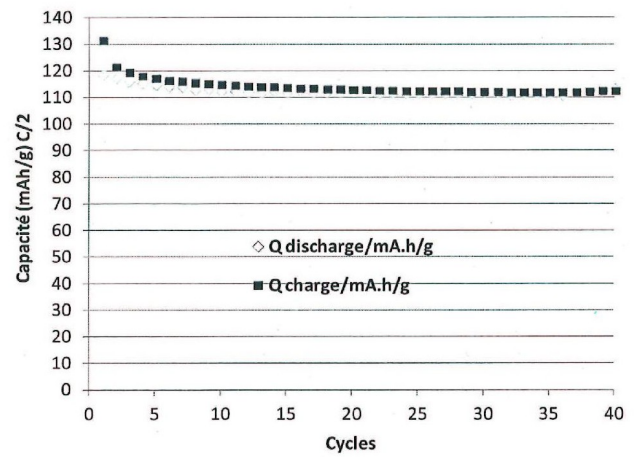


Fig. 4

Procédé pour le dépôt de films minces par voie humide

Domaine de l'invention

5 **[0001]** L'invention se rapporte aux dépôts de films d'oxyde de métaux de transition par voie humide, par exemple par voie sol-gel. En particulier, l'invention se rapporte au dépôt de films, de préférence minces, d'oxyde de métaux de transition lithié.

10 **[0002]** L'invention se rapporte aussi à l'utilisation dudit film préparé selon la présente invention comme matériau d'électrode dans une batterie, de préférence une microbatterie.

État de la technique

15 **[0003]** L'utilisation de microbatteries, telles que les batteries Li-ion, comprenant des films minces d'oxydes métalliques connaît un essor important dans de nombreux domaines d'applications. Ces films minces sont généralement constitués d'oxyde de métaux de transition lithié, par exemple des oxydes de cobalt, de manganèse ou de nickel ou leur mélange. Ces oxydes sont des matériaux de choix pour la préparation d'un matériau d'électrode grâce à leur forte capacité spécifique d'insertion et leur excellente cyclabilité.

20 **[0004]** Les films minces d'oxydes métalliques sont principalement préparés par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Cette méthode consiste à vaporiser le matériau à basse pression et à le condenser sur le substrat. Deux autres techniques sont régulièrement employées pour former des films minces de métaux de transition : le dépôt laser pulsé (PLD) et la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF Sputtering).
25 Le dépôt par PLD est effectué par des impulsions laser envoyées sur une cible pour permettre l'évaporation du matériau. La pulvérisation cathodique radiofréquence consiste à créer un plasma d'argon dans une enceinte de dépôt où les ions Ar^+ bombardent mécaniquement la cible du matériau pour le déposer sur le substrat. Une étape de recuit à très haute température du matériau formé est
30 nécessaire pour favoriser la formation définitive du matériau. Cette étape de recuit à très haute température est incompatible avec l'intégration des microaccumulateurs sur un circuit électronique souple. La lenteur de ces procédés limite les capacités de production industrielle. De plus, sans traitement thermique à haute température, la capacité massique de ce type de films minces chute fortement après quelques cycles

de charge/décharge. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – vaporisation des précurseurs de métaux de transition à haute température sur le substrat) est une alternative aux techniques précédentes mais ces procédés requièrent des températures plus élevées. En outre, les coûts liés aux investissements à l'exploitation de ces technologies sont très importants.

[0005] Afin de pallier les inconvénients des techniques de dépôt sous vide, des méthodes de préparation par voie humide ont été explorées. On connaît par exemple du brevet WO2013171297, la fabrication de films minces de matériaux composites par voie sol-gel. La fabrication consiste, après fonctionnalisation dans un premier solvant alcoolique du substrat, en la préparation d'un sol constitué d'une poudre fonctionnalisée et d'un second solvant alcoolique puis le dépôt du sol sur le substrat pour former une première couche. La calcination du sol à une température comprise entre 50 et 500°C permet l'adhérence du film ainsi formé. De l'oxyde de cobalt lithié a notamment été immobilisé : LiCoO_2 a été préfonctionnalisé dans une solution d'acide carboxylique avant d'être dispersé dans une solution d'éthanol pour former une solution colloïdale. Le sol a pu être déposé sur ALUSI et sur un support en silicium recouvert de platine.

[0006] Il est également connu de l'homme de métier que le broyage des poudres de LCO dégrade les propriétés électrochimiques de celles-ci et qu'un traitement thermique est nécessaire pour augmenter ces dernières, notamment Journal of Electroanalytical Chemistry 584 (2005) 147-156 de Alcantara & Ortiz.

[0007] De nombreux documents divulguent également des techniques permettant d'améliorer les performances de cyclabilité des matériaux tels que Cheng et al dans J. Phys. Chem. C, 2012, 116 (14), pp 7629–7637, notamment en réalisant des dépôt « atomique » d'alumine ou de dioxyde de titane sur du LiCoO_2 . L'article de Ting-Kuo Fey et al dans Surface and Coatings Technology, Volume 199, issue 1, 2005, pages 22 – 31 dévoile différentes technologies mises en œuvre pour le coating de l'oxyde de titane. Ces auteurs ne caractérisent pas les couches mais seulement les poudres issues de ces traitements et utilisent du PVDF (poly(1,1-difluoroéthylène)) comme liant afin de rendre les particules cohérentes entre elles et du carbone pour améliorer la conductivité électrique de l'ensemble avant d'en faire la caractérisation.

[0008] Des articles renseignent également comment maîtriser la taille de particules de TiO_2 déposées, leur structure, leur texture et la stabilité de la solution ; on

connait notamment de Paez et al, Applied Catalysis B : Environmental 94 (2010):263-271, « Unpredictable photocatalytic ability of H-2-reduced rutile-TiO₂ xerogel ».

[0009] Les films minces préparés par voie sol-gel présentent ainsi régulièrement des problèmes de performance. De plus, les dépôts adhèrent aux substrats grâce à des liants qui malheureusement ne peuvent être entièrement éliminés lors de la calcination et rendent le matériau non pur. La fabrication de films minces par voie sol-gel peut donc être améliorée. En outre, les propriétés électrochimiques des matériaux déposés doivent répondre aux exigences nécessaires dans les applications industrielles de type micro-batteries.

Résumé de l'invention

[0010] Un des buts de la présente invention est de fournir, à partir d'une poudre d'oxyde de métaux, un procédé de dépôt de films d'oxyde de métaux de transition améliorés « purs » présentant une bonne adhérence sur un substrat et de bonnes propriétés électrochimiques. Par le terme « pur », on entend selon la présente invention l'absence de résidus carbonés issus du procédé de mise en œuvre de la poudre et à l'absence de liant et/ ou stabilisant. En outre, l'invention se propose également d'assurer la stabilité des solutions formées pour répondre aux besoins de mise en œuvre industrielle de cette invention. Enfin, l'invention permet de garantir des performances électrochimiques des couches élaborées en concordance avec les exigences des applications industrielles de type micro-batteries ; ceci en mettant en œuvre un procédé écologique et faiblement énergivore grâce à la mise en œuvre de solvants adéquats.

[0011] Selon un premier aspect, l'invention fournit un procédé de dépôt de films d'oxyde de métaux de transition, de préférence par voie liquide. Ledit procédé comprend les étapes de :

- a) fourniture d'une poudre d'oxyde de métaux de transition de formule $A_aM_bO_c$ dans laquelle

A est un métal alcalin, avantageusement A est choisi parmi le groupe consistant en Li, Na et K, ou leur mélange;

M est un métal ou un mélange de métaux choisi parmi les métaux de transition, les lanthanides ou les actinides, de préférence M est un métal ou un mélange de métaux de transition choisi parmi les éléments des colonnes 3

à 12 du tableau périodique, avantageusement M est choisi parmi le groupe consistant en Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Ti, Cr, V et Zn, et leurs mélanges ;

O est l'oxygène,

a, b et c sont des nombres réels supérieurs à 0 ; a, b, c ~~et d~~ sont choisis de manière à assurer l'électroneutralité ;

b) préparation d'un sol colloïdal à partir de ladite poudre mise en œuvre à l'étape a),

c) mise en œuvre dudit sol colloïdal sous forme dudit film d'oxyde de métaux de transition sur un substrat préalablement dégraissé à l'aide d'une solution contenant un premier solvant alcoolique S1, ladite mise en œuvre comprenant :

c') le dépôt d'une ou plusieurs couches dudit sol sur ledit substrat et

c'') le recuit desdites une ou plusieurs couches formées à l'étape c') pour préparer ledit film d'oxyde de métaux de transition,

caractérisé en ce que ledit sol colloïdal est préparé par :

b') le broyage de ladite poudre d'oxyde de métaux de transition $A_aM_bO_c$,

b'') la calcination de ladite poudre obtenue après le broyage de l'étape b'),

b''') le mélange de ladite poudre obtenue après la calcination de l'étape b''') à un second solvant S2 pour former ledit sol colloïdal ;

ledit sol colloïdal ainsi formé consiste en un ou plusieurs oxydes de métaux et un solvant.

[0012] De préférence, le procédé concerne la fabrication de films minces d'oxyde de métaux de transition. Le terme « mince » tel qu'utilisé ici se rapporte à l'épaisseur moyenne dudit film d'oxyde de métaux de transition, ladite épaisseur moyenne étant inférieure à 250 μm . Le film peut être plat, en relief, en créneau ou en escalier.

[0013] De préférence, le présent procédé se rapporte à la fabrication de films d'oxyde de métaux de transition, avantageusement d'oxyde de métaux de transition lithié, c'est-à-dire comprenant du lithium.

[0014] Selon un second aspect, l'invention fournit un sol colloïdal. Ledit sol colloïdal comprend un oxyde de métaux de transition de formule $A_aM_bO_c$ telle que définie ci-dessus, un solvant S2 et ne contenant pas d'autres substances carbonées à l'exception du solvant si ce dernier en contient.

[0015] Selon un autre aspect de l'invention, un film d'oxyde de métaux de transition préparé selon la présente invention peut être utilisé comme matériau d'électrode, de préférence comme matériau d'électrode dans une microbatterie avec

une capacité d'insertion supérieure ou égale à 60% de la capacité d'insertion théorique réversible, avantageusement supérieure ou égale à 70%, de préférence supérieure ou égale à 80%.

5 Brève description des figures

[0016] La figure 1 présente la courbe de distribution granulométrique de LiCoO_2 broyé et non broyé selon un mode de réalisation particulier de la présente invention.

[0017] La figure 2 représente deux diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) respectivement d'une poudre et d'un film de LiCoO_2 préparé selon un mode de réalisation particulier de la présente invention.

[0018] La figure 3 représente la voltampérométrie cyclique d'un film de LiCoO_2 préparé selon un mode de réalisation particulier de l'invention illustrant l'évolution du courant en fonction du potentiel.

[0019] Les figures 4 et 5 représentent les capacités de charge et de décharge d'un film de LiCoO_2 préparé selon deux modes de réalisation particuliers de l'invention en fonction du nombre de cycles de charge et de décharge subi par l'électrode.

Description détaillée de l'invention

[0020] Selon un premier aspect, l'invention fournit un procédé de dépôt de films d'oxyde de métaux de transition, de préférence par voie liquide. Ledit procédé comprend les étapes de :

- a) fourniture d'une poudre d'oxyde de métaux de transition de formule $\text{A}_a\text{M}_b\text{O}_c$,
- b) préparation d'un sol colloïdal à partir de ladite poudre mise en œuvre à l'étape a),
- c) mise en œuvre dudit sol colloïdal sous forme dudit film d'oxyde de métaux de transition sur un substrat préalablement dégraissé à l'aide d'une solution contenant un premier solvant alcoolique S1.

[0021] Ladite poudre d'oxyde de métaux de transition est de formule $\text{A}_a\text{M}_b\text{O}_c$ dans laquelle

A est un métal alcalin, avantageusement A est choisi parmi le groupe consistant en Li, Na et K, ou leur mélange;

M est un métal ou un mélange de métaux choisi parmi les métaux de transition, les lanthanides ou les actinides, de préférence M est un métal ou un mélange de métaux de transition choisi parmi les éléments des colonnes 3 à 12 du tableau périodique, avantageusement M est choisi parmi le groupe consistant en Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Ti, Cr, V et Zn, et leurs mélanges ;

O est l'oxygène,

a, b et c sont des nombres réels supérieurs à 0 ; a, b, c sont choisis de manière à assurer l'électroneutralité.

[0022] Ledit sol colloïdal est préparé par :

- b') le broyage de ladite poudre d'oxyde de métaux de transition $A_aM_bO_c$,
- b'') la calcination de ladite poudre obtenue après le broyage de l'étape b'),
- b''') le mélange de ladite poudre obtenue après la calcination de l'étape b'') à un second solvant S2 pour former ledit sol colloïdal.

[0023] La mise en œuvre dudit sol colloïdal sous forme dudit film d'oxyde de métaux de transition sur un substrat (étape c) comprend

- c') le dépôt d'une ou plusieurs couches dudit sol sur ledit substrat et
- c'') le recuit desdites une ou plusieurs couches formées à l'étape c') pour préparer ledit film d'oxyde de métaux de transition,

[0024] Ledit sol colloïdal formé à l'étape b) à b''') ne contient pas d'autres substances carbonées que des précurseurs d'oxydes ou le solvant s'il en contient, par exemple le solvant S2.

[0025] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape b) de préparation du sol colloïdal comprend une étape b^{iv}) d'addition au mélange obtenu à l'étape b'') d'une suspension comprenant un dopant Z et un solvant S3. Le dopage consiste en un dépôt d'un dopant Z à la surface de la poudre. Avantageusement, Z est choisi parmi les oxydes d'éléments appartenant à la 4^e et / ou la 13^{ème} colonne du tableau périodique. Z est avantageusement choisi parmi Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 et SiO_2 , et leurs mélanges. Dans ce mode de réalisation, ledit sol colloïdal ne comprend pas d'autres substances carbonées que le solvant S2 et S3 ou les précurseurs du dopant.

[0026] La quantité de dopant Z est ajoutée de manière telle que la proportion de dopant Z dans le sol colloïdal est de 0 à 5 % en poids du sol colloïdal, avantageusement entre 0 et 3% en poids, de préférence entre 1 et 2 % en poids.

[0027] Une voie préférentielle d'introduction de l'agent dopant Z est la co-gélification : un sol d'un complexe organométallique d'un élément appartenant à la 4^e

et / ou la 13^{ème} colonne du tableau périodique est ajouté à une suspension de la poudre d'oxyde de métaux de transition broyée et calcinée de formule $A_aM_bO_c$ dans un solvant S3. L'ajout d'eau permet la fonctionnalisation de la surface de la poudre d'oxyde. La poudre dopée doit ensuite être séchée et maturée. Avantageusement, le séchage sera réalisé à la température d'évaporation du solvant S3. L'étape de maturation consiste en le maintien du solide dopé pendant 24h à 150°C et sous 20 mbar.

[0028] Avantageusement, le complexe organométallique employé est le tétra-isopropoxyde de titane (TiPT) et le solvant S3 est choisi indépendamment des solvants S1 et S2. Il peut également être identique à S1 et/ ou S2.

[0029] Les solvants S1, S2 et S3 sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en l'eau et des solvants organiques présentant au moins une fonction alcool à chaîne linéaire ou branchée, saturée ou insaturée. Avantageusement, les solvants S1, S2 et S3 sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en l'eau et des alcools ayant une température d'ébullition inférieure à 150°C à pression atmosphérique. De préférence, les solvants S1, S2 et S3 sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en méthanol, éthanol, propan-1-ol, isopropanol, butanol, pentanol et methoxyéthanol.

[0030] Lorsque plusieurs couches dudit sol sont formées sur un substrat, l'étape de recuit réalisée à l'étape c'') peut être effectuée après le dépôt de chacune des couches dudit sol ou après le dépôt de plusieurs couches dudit sol.

[0031] Ladite étape de recuit (étape c'') du présent procédé est réalisée à une température comprise entre 250°C et 500°C, en particulier entre 300°C et 450°C, et plus particulièrement entre 350°C et 400°C. L'étape de recuit peut être effectuée chaque fois qu'une couche dudit sol est déposée, i.e. chaque fois que l'étape b') est réalisée, ou après plusieurs dépôts successifs de couches. Lesdites une ou plusieurs couches sont maintenues à la température de calcination pendant une durée comprise entre 30 secondes et 2 heures, de préférence entre 5 minutes et 1 heure. L'étape b'') de calcination permet l'évaporation du solvant et l'obtention du film d'oxyde de métaux recherché.

[0032] La poudre d'oxyde de métaux de transition de formule $A_aM_bO_c$ telle que définie ci-dessus peut être choisie parmi le groupe consistant en $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCr_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCoMnO_4$, $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$,

LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂, LiNi_{0.5}Mn_{1.5-z}Ti_zO₄ où z est un nombre entre 0 et 1,5, LiMn₂O₄, Li₄Mn₅O₁₂, LiNiO₂, Li₄Ti₅O₁₂. Avantageusement, la poudre d'oxyde de métaux de transition de formule A_aM_bO_c telle que définie ci-dessus peut être LiCoO₂, LiMnO₂, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, LiCr_{0.5}Mn_{1.5}O₄, LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O₄, LiCoMnO₄, LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂,
 5 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂, LiMn₂O₄, Li₄Mn₅O₁₂, LiNiO₂, Li₄Ti₅O₁₂; de préférence LiCoO₂, LiMnO₂, LiMn₂O₄, Li₄Mn₅O₁₂, LiNiO₂ ou Li₄Ti₅O₁₂.

[0033] De préférence, le dépôt d'une ou plusieurs couches dudit sol sur un substrat est réalisé sur un substrat ayant une température apte à permettre l'évaporation dudit second solvant S2, avantageusement une température proche de la
 10 température d'ébullition dudit second solvant S2. Le terme « proche » tel qu'utilisé ici correspond à une gamme de température dont la limite inférieure est égale à 30°C en dessous de la température d'ébullition dudit solvant organique polaire et dont la limite supérieure est égale à 10°C au-dessus de la température d'ébullition dudit solvant organique polaire. Ainsi, le second solvant présent dans le sol est au moins
 15 partiellement évaporé avant le dépôt d'une autre couche dudit sol.

[0034] De préférence, ledit substrat est un substrat métallique. En particulier, ledit substrat peut être un substrat conducteur de l'électricité. Le substrat peut comprendre du carbone, du platine, de l'or, de l'incox, du platine sur SiO₂, de l'ITO (Indium Tin Oxide), du platine sur une tranche de silice (également dénommée silicon
 20 wafer) ou des alliages métalliques comprenant au moins deux des éléments choisis parmi le nickel, le chrome et le fer. Lesdits alliages métalliques peuvent également comprendre d'autres éléments choisis parmi le molybdène, le niobium, le cobalt, le manganèse, le cuivre, l'aluminium, le titane, le silicium, le carbone, le soufre, le phosphore ou le bore. A titre d'exemple, les alliages métalliques peuvent être
 25 Ni₆₁Cr₂₂Mo₉Fe₅, Ni₅₃Cr₁₉Fe₁₉Nb₅Mo₃, Ni₇₂Cr₁₆Fe₈, Ni₅₇Cr₂₂Co₁₂Mo₉, Ni_{32,5}Cr₂₁Fe ou Ni₇₄Cr₁₅Fe₇Ti_{2,5}Al_{0,7}Nb_{0,95}, ceux-ci peuvent en outre contenir des traces ou des faibles teneurs dans l'un des composés suivants : le molybdène, le niobium, le cobalt, le manganèse, le cuivre, l'aluminium, le titane, le silicium, le carbone, le soufre, le phosphore ou le bore. Par exemple, lesdits alliages métalliques peuvent être des
 30 alliages de type Inconel®.

[0035] Le dépôt dudit sol sur le substrat (étape c') peut être réalisé par spin coating (i.e. dépôt par centrifugation), dip coating (i.e. dépôt par trempage) ou spray coating (i.e. dépôt par aérosol) ou slide coating (i.e. dépôt par glissement) ou screen

printing (i.e. dépôt par impression sérigraphique) ou inkjet printing (i.e. dépôt par impression jet-d'encre) ou roll coating (i.e. dépôt par enducteur à rouleau).

5 **[0036]** Selon un mode de réalisation préféré, les étapes b) et c) sont réalisées dans des conditions de température et de pression ambiantes. L'étape c) peut être réalisée également sous atmosphère ambiante, c'est-à-dire sous une atmosphère ni contrôlée ni modifiée par rapport à l'air ambiant.

10 **[0037]** La surface dudit film préparé selon la présente invention peut posséder une rugosité faible, avantageusement inférieure à 2000 nm, de préférence inférieure à 1000 nm, en particulier inférieure à 500 nm. De préférence, ledit film d'oxyde de métaux de transition peut être déposé sur un substrat. Ainsi, lorsque ledit film d'oxyde de métaux de transition peut être déposé sur un substrat, la rugosité de la surface dudit film inclut la rugosité issue de la surface dudit substrat. Lorsque ledit film d'oxyde de métaux de transition est déposé sur un substrat, la surface dudit film préparé selon la présente invention peut posséder une rugosité faible, avantageusement inférieure à 15 2500 nm, de préférence inférieure à 1200 nm, en particulier inférieure à 520 nm. En particulier, le procédé selon l'invention permet d'assurer la formation dudit film d'oxyde de métaux de transition et son adhérence sur des substrats de faible rugosité, en particulier des substrats ayant une surface présentant une rugosité Ra inférieure à 500 nm.

20 **[0038]** Le film d'oxyde de métaux de transition selon la présente invention peut avoir une structure monocouche ou multicouches suivant le nombre de couches déposées à l'étape c'). Le film d'oxyde de métaux de transition ayant une structure multicouche peut être préparé en répétant l'étape c') du présent procédé. Chaque étape c') peut être suivie de la mise en œuvre de l'étape c'') de recuit de la couche 25 formée à une température comprise entre 150°C et 500°C. Chaque couche de la structure multicouche peut être indépendante l'une de l'autre. Ainsi, chaque couche peut avoir la même constitution, c'est-à-dire être constituée du ou des mêmes oxydes de métaux de transition de formule $A_aM_bO_c$ telle que décrite dans la présente invention. Par exemple, un film multicouche de métaux de transition tel que $LiCoO_2$ pourrait être 30 formé par des dépôts successifs sur le substrat, c'est-à-dire en répétant une ou plusieurs fois l'étape c) jusqu'à l'obtention de la structure multicouche désirée. Ledit sol préparé à l'étape b) peut également contenir des particules conductrices de l'électricité telles que des particules d'argent, d'or, d'indium, et de platine, des fibres de carbone, des nanoparticules de carbone ou des nanotubes de carbone.

[0039] Alternativement, un film de structure multicouche peut être formé par des dépôts successifs d'une ou plusieurs couches de sols différents et préparés à partir d'une poudre d'oxyde de métaux identique ou différent. Chaque sol peut être indépendamment préparé à partir d'une solution comprenant une poudre broyée et calcinée et un second solvant différent. Ledit film multicouche peut être préparé en répétant les étapes a) à c') jusqu'à l'obtention de la structure multicouche désirée. Par exemple, une première couche pourrait comprendre du LiCoO_2 ; des couches supplémentaires, déposées préalablement ou ultérieurement à cette première couche sur le substrat, pourraient indifféremment comprendre, par exemple, du $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiCoMnO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-z}\text{Ti}_z\text{O}_4$ où z est un nombre entre 0 et 1,5, LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, LiNiO_2 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

[0040] Le film d'oxyde de métaux de transition ayant une structure multicouche peut comprendre entre 2 et 200 couches, de préférence entre 2 et 100 couches. Chaque couche peut avoir une épaisseur comprise entre 0,01 et 2,5 μm indépendamment les unes des autres.

[0041] Le film d'oxyde de métaux de transition selon la présente invention peut avoir une épaisseur moyenne comprise entre 0,01 μm et 250 μm , de préférence entre 0,1 et 50 μm , de préférence entre 1 et 30, de préférence entre 0,5 et 10 μm .

[0042] Le procédé selon l'invention permet de déposer un film d'oxyde de métaux de transition tel que la capacité massique du matériau est d'au moins 60%, de la capacité spécifique réversible théorique de celui-ci, avantageusement supérieure à 70%, et en particulier supérieure à 80%. Dans le cas particulier d'un film de LiCoO_2 , la capacité massique mesurée est supérieure à 90 mA.h/g, avantageusement supérieure à 100 mA.h/g; la capacité massique théorique est déterminée au premier cycle de décharge. De préférence, la capacité massique dudit film d'oxyde de métaux de transition après plus de 20 cycles de décharge est au moins supérieure à 70% de la capacité massique théorique mesurée à un régime de C/10. La capacité spécifique réversible théorique est communément admise comme étant la moitié de la quantité théorique d'ions qui peuvent être insérés ou extraits dans un gramme de matériau d'électrode. Dans le cas du LiCoO_2 , la capacité spécifique réversible théorique est de 137 mAh/g.

[0043] De manière surprenante, il a été observé que le recours à un broyage des particules d'oxyde de métaux de transition suivi par une calcination de la poudre

ainsi obtenue ne conduit pas à la coalescence des particules et permet de préparer un sol stable dans un solvant sans agent chélatant. Ce sol présentant la particularité d'adhérer à un substrat sans agent liant. Ainsi le sol colloïdal ne contient pas d'autres substances carbonées que le solvant s'il en contient et les précurseurs de dopant. Le sol colloïdal est réputé stable car il a pu être conservé pendant 24 heures sans qu'aucune précipitation n'ait été observée. En outre, le solvant est choisi parmi l'eau et le groupe des solvants organiques présentant au moins une fonction alcool qui ont un point d'ébullition bas à pression atmosphérique, i.e. inférieur à 150°C, de préférence inférieur à 110°C. Avantagusement, le second solvant peut être choisi parmi le méthanol, éthanol, méthoxy-éthanol, propan-1-ol, isopropanol, butanol, pentanol et l'eau.

[0044] La proportion de poudre dans le sol colloïdal est comprise entre 2 et 100 g par litre de sol colloïdal, de préférence entre 2 et 50 g/l de sol colloïdal. Alternativement, la proportion de poudre dans le sol colloïdal est supérieure à 100 g par litre de sol colloïdal.

[0045] Le broyage de la poudre est réalisé dans un broyeur en phase solide. Le broyage est effectué de telle sorte (ajustement : durée / vitesse de broyage) que les particules après broyage présentent une d_{50} comprise entre 0,1 et 10 μm ; de préférence entre 0,1 et 5 μm et de manière préférentielle entre 0,5 et 1,5 μm .

[0046] La durée et la température de la calcination sont ajustées dans le but d'obtenir les propriétés électrochimiques nécessaires aux applications envisagées. La calcination de la poudre est réalisée à une température comprise entre 350°C et 800°C selon l'oxyde de métaux de transition mis en œuvre, de préférence entre 500 et 750°C. La durée de calcination est de 1 à 15 heures, de préférence 2 à 10 heures, de manière plus préférentielle de 3 à 5 heures.

[0047] La poudre d'oxyde de métaux de transition de formule $A_aM_bO_c$ telle que définie ci-dessus peut être choisie parmi le groupe consistant en LiCoO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiCoMnO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-z}\text{Ti}_z\text{O}_4$ où z est un nombre entre 0 et 1,5, LiMn_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, LiNiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Avantagusement, la poudre d'oxyde de métaux de transition de formule $A_aM_bO_c$ telle que définie ci-dessus peut être LiCoO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiCoMnO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, LiNiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; de préférence LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, LiNiO_2 ou $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

[0048] Comme mentionné ci-dessus, le film d'oxyde de métaux de transition tel que décrit dans la présente invention peut être utilisé comme matériau d'électrode, de préférence comme matériau d'une électrode positive. Ladite électrode peut ainsi être utilisée dans une microbatterie. De préférence, le film d'oxyde de métaux de transition selon la présente invention utilisé comme matériau d'électrode est obtenu par les étapes a) à c) ou a) à c'') du procédé selon la présente invention. Le film d'oxyde de métaux de transition tel que décrit dans la présente invention peut être utilisé dans une pile à combustible. Le film d'oxyde de métaux de transition selon la présente invention peut être utilisé comme matériau de protection de matériau d'électrode, de préférence dans des piles à combustibles. Ainsi, ledit film d'oxyde de métaux de transition peut être déposé sur tout ou partie de la surface d'une anode ou d'une cathode.

[0049] Selon un deuxième aspect de l'invention, un sol colloïdal est fourni. Ledit sol consiste en un ou plusieurs oxydes de métaux dopés ou non, tels que définis précédemment, un solvant S2 choisi parmi l'eau et les solvants organiques présentant une fonction alcool qui ont un point d'ébullition bas à pression atmosphérique, i.e. inférieur à 150°C, de préférence inférieur à 110°C. Avantageusement, le second solvant S2 peut être choisi parmi le méthanol, éthanol, méthoxy-éthanol, propan-1-ol, isopropanol, butanol, pentanol et l'eau.

[0050] La poudre d'oxyde de métaux de transition de formule $A_aM_bO_c$ telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi le groupe consistant en $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCr_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCoMnO_4$, $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5-z}Ti_zO_4$ où z est un nombre entre 0 et 1,5, $LiMn_2O_4$, $Li_4Mn_5O_{12}$, $LiNiO_2$, $Li_4Ti_5O_{12}$. Avantageusement, la poudre d'oxyde de métaux de transition de formule $A_aM_bO_c$ telle que définie ci-dessus peut être $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCr_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCoMnO_4$, $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $LiMn_2O_4$, $Li_4Mn_5O_{12}$, $LiNiO_2$, $Li_4Ti_5O_{12}$; de préférence $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li_4Mn_5O_{12}$, $LiNiO_2$ ou $Li_4Ti_5O_{12}$.

[0051] Le sol est stable, il permet d'être conservé à température ambiante pendant au moins 24 heures.

[0052] Le sol présente avantageusement une concentration en oxyde de métaux de transition comprise entre 1 et 100 g par litre de sol, de préférence entre 2 et 50 g par litre de sol, de préférence entre 3 et 10 g par litre de sol.

[0053] Alternativement, le sol présente avantageusement une concentration en oxyde de métaux de transition supérieure à 100 g par litre de sol.

[0054] Le sol peut contenir un ou plusieurs oxydes de métaux de transition et un ou plusieurs dopants Z du type oxyde d'éléments appartenant aux colonnes 4 et/ou 13 du tableau périodique et le solvant S2 et le solvant S3.

[0055] Exemples

5 **Protocole général pour la détermination des caractéristiques des films déposés selon la présente invention.**

[0056] Procédure pour déterminer la rugosité

10 **[0057]** La rugosité Ra des surfaces correspond à la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts entre le profil et une ligne moyenne de ce profil, elle est exprimée en microns. Elle a été mesurée au moyen d'un profilomètre par contact de marque Dektak (fournisseur Bruker) dont le stylet présente un rayon de courbure de 12,5 microns.

[0058] Procédure pour déterminer l'adhérence.

15 **[0059]** L'adhérence est mesurée après la mise en œuvre dudit sol sous forme dudit film d'oxyde de métaux de transition. Ainsi, l'adhérence peut être mesurée après la mise en œuvre de l'étape c') de dépôt d'une ou plusieurs couches, de préférence après ledit traitement thermique ; après la mise en œuvre de l'étape c'') de recuit dudit film d'oxyde de métaux de transition. La mesure de l'adhérence est effectuée tout d'abord par simple inclinaison du substrat une fois recouvert par une ou plusieurs
20 couches dudit sol (étape c'). Lesdites une ou plusieurs couches déposées sont considérées comme adhérent au substrat si elles ne se détériorent pas sous l'effet de l'inclinaison. Un test de frottement est alors effectué et consiste à passer le doigt ou un chiffon sec sur le substrat recouvert dudit film d'oxyde de métaux de transition, i.e. après recuit (étape c''). Une inspection visuelle du substrat revêtu permet d'évaluer la
25 mesure de l'adhérence du revêtement. Un revêtement étant défini comme adhérent au substrat lorsqu'au moins une couche dudit film d'oxyde de métaux de transition restait sur le substrat.

[0060] Procédure pour déterminer les performances électrochimiques des matériaux.

30 **[0061]** Les performances électrochimiques des matériaux sont évaluées par des mesures de cyclage en mode galvanostatique avec limitation de potentiel. La capacité massique du matériau est évaluée en intégrant le courant traversant le matériau durant chaque cycle de charge (ou de décharge) rapporté à la masse déposée.

[0062] Procédure pour déterminer la pureté des matériaux

[0063] La pureté des matériaux peut être évaluée par diffraction des rayons X (DRX) et par voltampérométrie cyclique où le courant est mesuré en fonction d'incrémentes de potentiel.

5 **Protocole général pour la préparation d'un substrat et la préparation d'un oxyde de métaux de transition broyé et calciné selon la présente invention.**

[0064] Procédure de préparation des poudres : broyage et calcination

[0065] L'oxyde de cobalt et de lithium commercial (LiCoO_2) a été acheté chez Sigma-Aldrich (n°CAS : 12190-3). 6.0 g de LiCoO_2 ont été broyés dans un broyeur planétaire à billes (Mono-broyeur planétaire PULVERISETTE 6 *classic line*) à 650 tours par minute (rpm) pendant 60 cycles. Caractéristiques du broyeur : 20 billes de 15 mm de diamètre sont utilisées (agate, SiO_2) dans un mortier en agate de 80 mL. Pendant chaque cycle le broyeur tourne pendant 5 minutes et fait une pause de 10 minutes. Nom de l'échantillon : LiCo-65

15 **[0066]** La figure 1 montre le changement de répartition granulométrique suite au broyage de l'échantillon LiCo-65 : On peut observer une forte diminution du pourcentage de volume (de 11% à 5%) en particules dont la taille est comprise entre 10 et 11 μm , cet effet est accompagné d'une augmentation du pourcentage de volume (de 0.5% à 5.0 %) en particules autour 1.0 μm . On peut également observer
20 l'apparition de nanoparticules de LiCoO_2 autour de 100 nm avec un pourcentage de volume de 2 %.

[0067] Le LiCoO_2 -broyé (LiCo-65) a ensuite été calciné à 700 °C pendant 2,5h (20 °C/min). Nom de l'échantillon : LiCo-65/700

[0068] Préparation du substrat

25 **[0069]** Une solution dégraissante a été préparée en mélangeant 15 g de produit S5183 (Gardoclean de Chemetal) dans 1L d'eau deionisée. 8 disques d'Inox ont été lentement submergés dans cette solution dégraissante pendant quelques secondes et enfin lentement sortie de la solution. Ces deux étapes ont été répétées 10 fois pour chaque disque. Ensuite, les disques ont été lavés avec de l'eau déionisée. Les
30 disques ont ensuite été séchés à 120 °C pendant 1 h.

[0070] Procédure générale pour le dépôt des couches minces

[0071] L'immobilisation de LiCoO_2 a été effectuée sur des disques en INOX (diamètre =15,5 mm). Avant leur utilisation, les disques ont été dégraissés, lavés et séchés. Le dépôt en couche minces de LiCoO_2 a été effectuée spray-coating. Les 8

disques d'Inox prétraités sont placés sur le support au centre du dispositif de spray coating qui a été préchauffé à 105°C.

[0072] Exemple 1 : Préparation d'un film de LiCoO_2 selon l'invention

[0073] 0.5 g de LiCoO_2 -broyé et calciné (LiCo-65/700) ont été mis en suspension et dispersés dans 100 mL d'eau désionisée par ultrasons. Après une durée d'ultrasonication de 16 heures, on observe la formation d'une phase colloïdale. Le colloïde a été séparé du solide en excès, après une décantation de 4h. Nom du colloïde : LiCo-65/700 colloïde

Le sol colloïdal obtenu a été déposé spray coating selon le protocole spécifié plus haut. 50 mL du colloïde (LiCo-65/700 colloïde) ont pu être déposés sur le substrat préalablement chauffé à 105°C. Nom des échantillons : LiCo-65/700 Inox.

Les échantillons LiCo-65/700 Inox ont ensuite été recuits à 350°C pendant 1 h (20°C/min). Une quantité de 1,10 mg de LiCo-65/700 a pu être déposée sur chacun des 8 disques d'inox. Nom des échantillons : LiCo-65/700 Inox/35.

[0074] La figure 2 compare les profils de DRX des échantillons de LiCoO_2 (Figure 2, A) sous forme de poudre et de couche mince (LiCo-65/700 Inox/35 ; figure 2, B). De grandes similitudes entre les profils de diffraction ont pu être observées. Les mêmes pics caractéristiques du LiCoO_2 - haute température autour de 19, 37.5, 38.5, 45, 49.5, 59.5, 65.5 et 66.5 (2-theta) ont été obtenus. Le pourcentage de LiCoO_2 -haute température a été déterminé à partir de la voltamétrie cyclique (CV) et reporté dans la figure 3. La stabilité électrochimique et la bonne cyclabilité du matériau sont démontrées par la figure 4, dans laquelle on observe la capacité massique de charge et de décharge du même matériel en régime C/2 pendant 30 cycles. Avec une capacité massique initiale de l'ordre de 120 mAh/g (88 % de la capacité théorique d'insertion), et une perte de la capacité de décharge initiale de seulement 4 % au bout de dix cycles.

[0075] Exemple 2 (invention) dépôt de LiCoO_2 dopé au TiO_2

[0076] Une solution de « dopant » a été réalisée en mélangeant 7.7 mL d'isopropoxide de titane (TiPT, SigmaAldrich n°CAS : 546-68-9) dans 41.7 mL de 2-méthoxy-éthanol pur. Une solution de dilution a été réalisée en mélangeant 1.03 mL d'eau déionisée dans 41.25 mL de 2-méthoxy-éthanol pur. 3.32 g de l'échantillon LiCo-65/700 ont été mis en suspension et dispersés dans 400 mL de 2-méthoxy-éthanol par agitation à 50°C (1 heure). A cette suspension, 0.66 mL de la solution de « dopant » ont été ajoutés (suspension Sp1). Après 1h d'agitation (à 50°C), à la suspension Sp1,

0.66 mL de la solution de dilution ont été ajoutés (suspension Sp2). Après 24h d'agitation (à 50°C), la suspension Sp2 a été rota-éaporée à 40°C (30 mbar). Le solide résultant a été séché à 150°C (20 mbar) pendant 24h. Nom de l'échantillon : LiCo-65/700/TiO₂.

- 5 0.5 g de LiCo-65/700/TiO₂ ont été mis en suspension et dispersés dans 100 mL d'eau déionisée et mélangés sous ultrasons. Après 16h, on observe la formation d'une phase colloïdale. Le sol colloïdal a été séparé du solide en excès, après une mise en décantation de 4h. Nom du colloïde : LiCo-65/700/TiO₂ colloïde.

- 10 Les 8 disques d'Inox prétraités sont placés sur le support au centre du dispositif de spray coating qui a été préchauffé à 105°C. 50 mL du colloïde (LiCo-65/700/TiO₂ colloïde) ont pu être déposés sur le substrat préchauffé à 105°C. Nom des échantillons : LiCo-65/700/TiO₂ Inox.

- 15 Les 8 échantillons LiCo-65/700/TiO₂ Inox ont été recuits à 350°C pendant 1 h (20°C/min) et une quantité de 1.10 mg de LiCo-65/700/TiO₂ a pu être déposée sur chacun des disques. Nom des échantillons : LiCo-65/700/TiO₂ Inox/35.

- 20 La capacité massique de charge et de décharge est présentée à la figure 5. Avec une capacité massique initiale de 128.12 mAh/g, et une perte de la capacité de décharge initiale de 1.4 % au bout de dix cycles. Le système se stabilise et perd seulement 1.83 % de la capacité de décharge initiale au bout de 100 cycles. Après 100 cycles, la capacité d'insertion théorique est encore de plus de 85 %.

Tableau 1 *Données relatives à la formation d'un film d'oxyde de métaux de transition et son adhérence sur un substrat*

Echantillons	LiCoO ₂ colloïde g/L	Poids déposé mg	Rugosité (nm)	Temp chauffe (étape b'') (°C)	% LiCoO ₂ HT	adhérence
Exemple 1	2.20	1.1	2600	350	95.2	oui
Exemple 2	2.40	2.22	2600	350	99.3	oui

- 25 **[0077]** Le tableau 1 résume les principales caractéristiques des films obtenus après application du procédé selon l'invention.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un film d'oxyde de métaux transition comprenant les étapes de :
 - 5 a) fourniture d'une poudre de formule $A_aM_bO_c$ dans laquelle

A est un métal alcalin, avantageusement A est choisi parmi le groupe consistant en Li, Na et K, ou leur mélange;

M est un métal ou un mélange de métaux choisi parmi les métaux de transition, les lanthanides ou les actinides, de préférence M est un métal ou

10 un mélange de métaux de transition choisi parmi les éléments des colonnes 3 à 12 du tableau périodique, avantageusement M est choisi parmi le groupe consistant en Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Ti, Cr, V et Zn, et leurs mélanges ;

O est l'oxygène,

a, b et c sont des nombres réels supérieurs à 0 ; a, b, c sont choisis de

15 manière à assurer l'électroneutralité ;
 - b) préparation d'un sol colloïdal à partir de ladite poudre mise en œuvre à l'étape a),
 - c) mise en œuvre dudit sol colloïdal sous forme dudit film d'oxyde de métaux de transition sur un substrat préalablement dégraissé à l'aide d'une
 - 20 solution contenant un premier solvant alcoolique S1, ladite mise en œuvre comprenant :
 - c') le dépôt d'une ou plusieurs couches dudit sol sur ledit substrat et
 - c'') le recuit desdites une ou plusieurs couches formées à l'étape c') pour préparer ledit film d'oxyde de métaux de transition,
 - 25 caractérisé en ce que ledit sol colloïdal est préparé par :
 - b') le broyage de ladite poudre d'oxyde $A_aM_bO_c$,
 - b'') la calcination de ladite poudre obtenue après le broyage de l'étape b'),
 - b''') le mélange de ladite poudre obtenue après la calcination de l'étape b'') à un second solvant S2 pour former ledit sol colloïdal ;
 - 30 ledit sol colloïdal ainsi formé consiste en un ou plusieurs oxydes de métaux et un solvant.

2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape b) de préparation du sol colloïdal comprend une étape b^{iv}) d'addition au mélange obtenu à l'étape bⁱⁱ) d'une suspension comprenant un dopant Z et un solvant S3.
- 5 3. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le dopant Z est sélectionné parmi les oxydes de métaux de transition des colonnes 4 et/ou 13 du tableau périodique ou un mélange de ces oxydes, pour former une poudre de formule $A_aM_bO_c$ telle que définie à la revendication 1 dopée par le dopant Z.
- 10 4. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que Z est choisi parmi le groupe consistant en Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 et SiO_2 , et leur mélange.
- 15 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 2 à 4 caractérisé en ce que la proportion du dopant Z dans le sol colloïdal est de 0 à 5 % en poids du sol colloïdal.
- 20 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les solvants S1, S2 et S3 sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en l'eau et des solvants organiques présentant au moins une fonction alcool à chaîne linéaire ou branchée, saturée ou insaturée.
- 25 7. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que les solvants S1, S2 et S3 sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en l'eau et des alcools ayant une température d'ébullition inférieure à 150°C à pression atmosphérique.
- 30 8. Procédé selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce que les solvants S1, S2 et S3 sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en l'eau et le méthanol, l'éthanol, le propan-1-ol, l'isopropanol, le butanol, le pentanol et le méthoxyéthanol.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le broyage de la poudre est effectué de telle sorte que les particules après broyage présentent une d50 comprise entre 0,1 et 10 μm .

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite étape de calcination c") du présent procédé est réalisée à une température comprise entre 250°C et 500°C ; et avantageusement pendant une durée comprise

5

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la poudre d'oxyde de métaux de transition de formule $A_aM_bO_c$ telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi le groupe consistant en $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$,
 10 $LiCr_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCoMnO_4$, $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$,
 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5-z}Ti_zO_4$ où z est un nombre entre 0 et 1,5, $LiMn_2O_4$, $Li_4Mn_5O_{12}$,
 $LiNiO_2$, $Li_4Ti_5O_{12}$.

12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la poudre d'oxyde
 15 de métaux de transition de formule $A_aM_bO_c$ est $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li_4Mn_5O_{12}$,
 $LiNiO_2$ ou $Li_4Ti_5O_{12}$.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le substrat utilisé à l'étape c") est porté à une température comprise entre 30°C en
 20 dessous de la température d'ébullition du solvant S2 et 10°C au-dessus de la température d'ébullition du solvant S2.

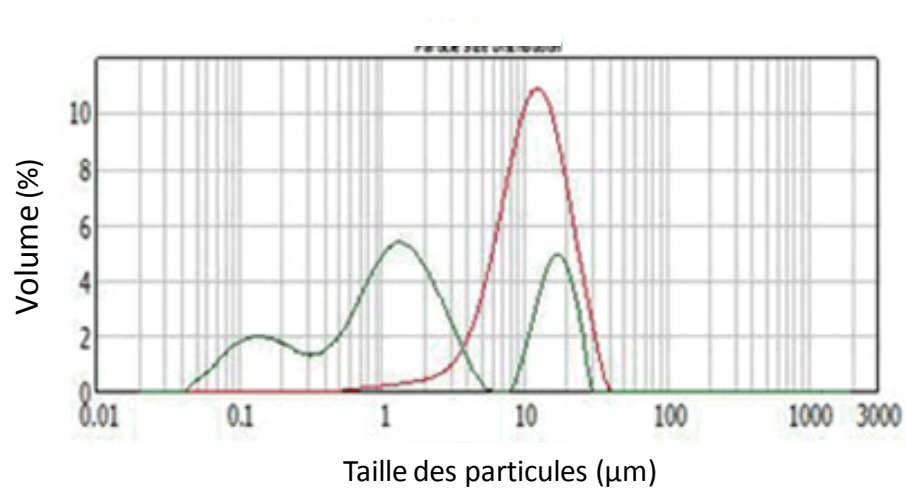
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape b") est réalisée à une température comprise entre 350°C et 800°C pour
 25 une durée de calcination comprise entre 1 et 15 heures.

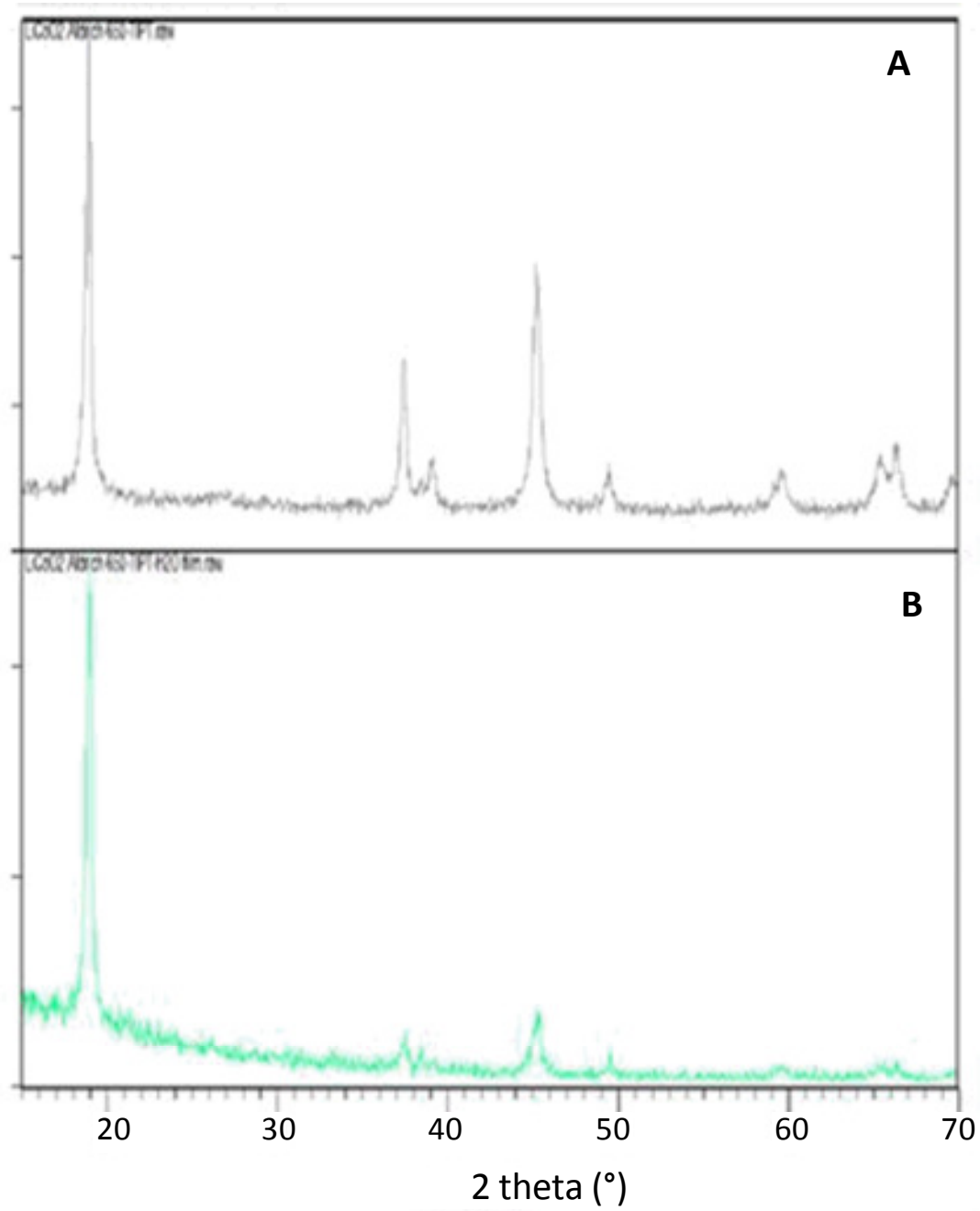
15. Sol colloïdal consiste en un ou plusieurs oxydes de métaux de transition de formule $A_aM_bO_c$ telle que définie à la revendication 1, un solvant S2 tel que défini à la revendication 6.

30

16. Sol colloïdal selon la revendication 15 caractérisé en ce que le solvant S2 est choisi parmi l'eau et les solvants organiques présentant une fonction alcool et ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C à pression atmosphérique, de préférence inférieur à 110°C.

17. Sol colloïdal selon la revendication 15 ou 16 caractérisé en ce que l'oxyde de métaux de transition de formule $A_aM_bO_c$ est choisi parmi le groupe consistant en $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCr_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCoMnO_4$, $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5-z}Ti_zO_4$ où z est un nombre entre 0 et 1,5, $LiMn_2O_4$, $Li_4Mn_5O_{12}$, $LiNiO_2$, $Li_4Ti_5O_{12}$; de préférence parmi le groupe consistant en $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li_4Mn_5O_{12}$, $LiNiO_2$ ou $Li_4Ti_5O_{12}$.
18. Sol colloïdal selon l'une quelconque des revendications 15 à 17 comprenant en outre un dopant Z et un solvant S3, Z étant sélectionné parmi les oxydes de métaux de transition des colonnes 4 et/ou 13 du tableau périodique ou un mélange de ces oxydes et le solvant S3 étant tel que défini à l'une quelconque des revendications 6 à 8 ; ledit sol ne contenant pas d'autres substances carbonées que les solvants S2 et S3.
19. Sol colloïdal selon l'une quelconque des revendications 15 à 18 caractérisé en ce que Z est choisi parmi le groupe consistant en Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 et SiO_2 , et leur mélange.
20. Sol colloïdal selon l'une quelconque des revendications 15 à 19 caractérisé en ce que la proportion du dopant Z dans le sol colloïdal est de 0 à 5 % en poids du sol colloïdal.

**Fig. 1**

**Fig.2**

23

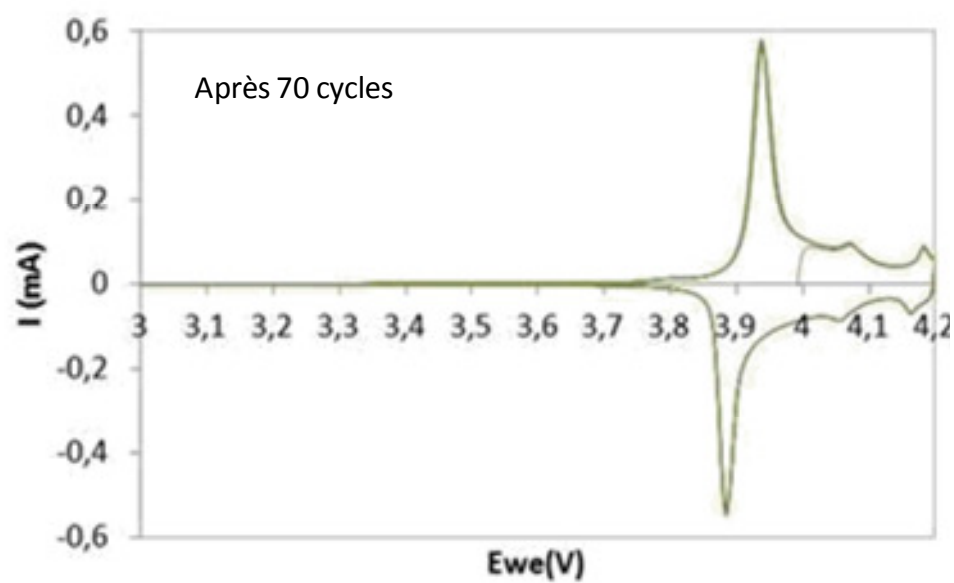


Fig. 3

5

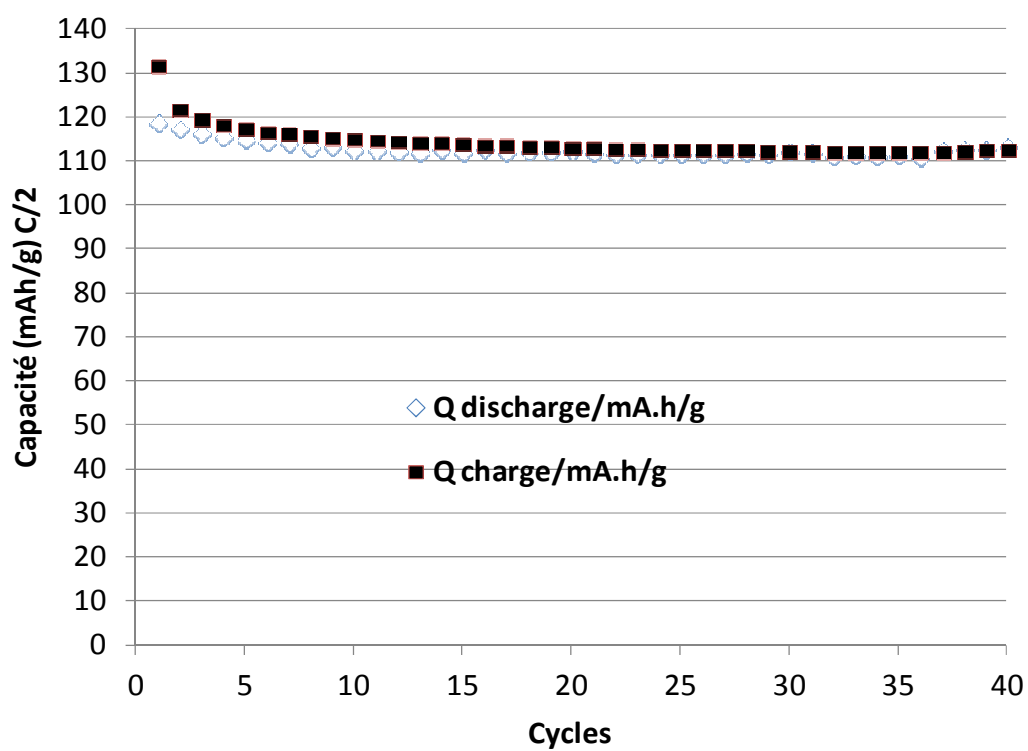


Fig. 4

24

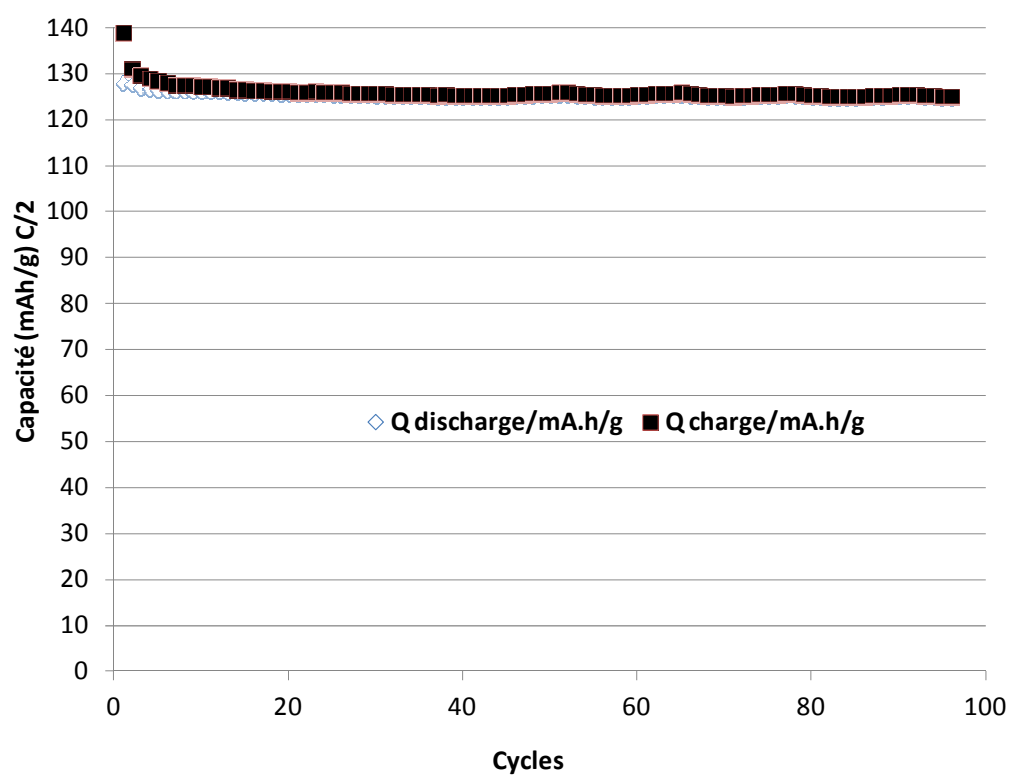


Fig. 5

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ETABLI EN VERTU DE L'ARTICLE 21 § 9 DE LA LOI BELGE SUR LES BREVETS D'INVENTION DU 28 MARS 1984

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE T559BEprio
Demande nationale belge n° 201405132	Date du dépôt 19-12-2014
	Date de priorité revendiquée
Déposant (Nom) PRAYON, et al	
Date de la requête d'une recherche de type international 21-03-2015	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN63751
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous) Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB C23C24/08;H01M4/04	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC	C23C;H01M
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. ☐ IT A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. ☐ ABSENCE D'UNITE DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE A L'ETENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C23C24/08 H01M4/04
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C23C H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,D	WO 2013/171297 A2 (PRAYON SA [BE]; UNIV LIEGE [BE]) 21 novembre 2013 (2013-11-21) cité dans la demande	15-20
A	* exemples 4-6 *	1-14
A	----- WO 2007/045716 A1 (OUTOKUMPU TECHNOLOGY OYJ [FI]; BARKER MICHAEL HAROLD [FI]; HYVAERINEN) 26 avril 2007 (2007-04-26) * revendications 1-21 *	1-20
A	----- EP 2 784 027 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORP [JP]) 1 octobre 2014 (2014-10-01) * alinéas [0030] - [0038]; revendications 1-6 *	1-20

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
 "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
 "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
 "P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
 "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
 "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée

16 septembre 2015

Date d'expédition du rapport de recherche de type international

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ruiz Martinez, Maria

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n°

BE 201405132

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
W0 2013171297	A2	21-11-2013	BE 1020692 A3 04-03-2014
		CA 2871084 A1 21-11-2013	
		CN 104302808 A 21-01-2015	
		EP 2850223 A2 25-03-2015	
		JP 2015522712 A 06-08-2015	
		KR 20150018516 A 23-02-2015	
		TW 201408383 A 01-03-2014	
		US 2015099076 A1 09-04-2015	
		W0 2013171297 A2 21-11-2013	

W0 2007045716	A1	26-04-2007	AU 2006303250 A1 26-04-2007
		BR PI0617694 A2 02-08-2011	
		CA 2626720 A1 26-04-2007	
		CN 101292057 A 22-10-2008	
		EA 200800705 A1 30-10-2008	
		EP 1937864 A1 02-07-2008	
		FI 20051059 A 22-04-2007	
		JP 4834103 B2 14-12-2011	
		JP 2009512781 A 26-03-2009	
		KR 20080058414 A 25-06-2008	
		PE 08622007 A1 05-09-2007	
		US 2008237036 A1 02-10-2008	
		W0 2007045716 A1 26-04-2007	
		ZA 200803109 A 25-02-2009	

EP 2784027	A1	01-10-2014	CN 104071854 A 01-10-2014
		EP 2784027 A1 01-10-2014	
		JP 2014191963 A 06-10-2014	
		KR 20140118728 A 08-10-2014	
		TW 201437151 A 01-10-2014	
		US 2014294720 A1 02-10-2014	



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN63751	Date du dépôt (jour/mois/année) 19.12.2014	Date de priorité (jour/mois/année)	Demande n° BE201405132
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C23C24/08 H01M4/04			
Déposant PRAYON, et al			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- ☒ Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Formulaire BE237A (feuille de couverture) (Janvier 2007)	Examineur Ruiz Martinez, Maria
--	-----------------------------------

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, le cas échéant, cette opinion a été effectuée sur la base des éléments suivants :
 - a. Nature de l'élément:
 - ☐ un listage de la ou des séquences
 - ☐ un ou des tableaux relatifs au listage de la ou des séquences
 - b. Type de support:
 - ☐ sur papier
 - ☐ sous forme électronique
 - c. Moment du dépôt ou de la remise:
 - ☐ contenu(s) dans la demande telle que déposée
 - ☐ déposé(s) avec la demande, sous forme électronique
 - ☐ remis ultérieurement
3. ☐ De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences ou d'un ou plusieurs tableaux y relatifs a été déposée, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.
4. Commentaires complémentaires :

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE201405132

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	1-14
	Non :	Revendications	15-20
Activité inventive	Oui :	Revendications	1-14
	Non :	Revendications	15-20
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-20
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration

- 1 Il est fait référence au document suivant:

D1 WO 2013/171297 A2 (PRAYON SA [BE]; UNIV LIEGE [BE]) 21 novembre 2013 (2013-11-21) cité dans la demande
- 2 De plus, nonobstant le manque de clarté mentionné ci-dessous, l'objet des revendications 15-20 n'est pas nouveau, et les conditions de brevetabilité ne sont donc pas remplies.
- 2.1 Le document D1 décrit (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document): un sol colloïdal consiste de LiCoO_2 et d'éthanol (voir D1, exemples 4-6).
Les revendications 18-19 comprennent la proportion du dopant dans le sol colloïdal de 0 %.
Par conséquent, le document D1 divulgue toutes les caractéristiques techniques des revendications 15-20.
- 3 Le document D1, qui est considéré comme représentant l'état de la technique le plus proche, divulgue (D1, exemple 4) un procédé de fabrication d'une couche mince d'oxyde de cobalt et lithium sur un substrat en acier laminé. LiCoO_2 a été préfonctionnalisé dans une solution d'acide carboxylique avant d'être dispersé dans une solution d'éthanol pour former une solution colloïdale. Dont l'objet de la revendication 1 diffère en ce que le sol colloïdal est préparé par le broyage de la poudre d'oxyde suivi par une calcination avant le mélange de ladite poudre avec le solvant.

L'objet de la revendication 1 est donc nouveau.
Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme prévoir une poudre d'oxyde qui ne conduit pas à la coalescence des particules.

La solution de ce problème proposée dans la revendication 1 de la présente demande est considérée comme impliquant une activité inventive, car ni le document D1 ni un autre document dans l'état de la technique suggère ou indique la solution du broyage des particules d'oxyde de métaux suivi par une calcination. Cependant, il ne serait pas évident pour la personne du métier d'appliquer la solution de la revendication 1, dans un processus suivant le document D1 pour résoudre le problème technique.

La solution de ce problème proposée dans la **revendication 1** de la présente demande est considérée comme impliquant une activité inventive.

- 3.1 Les revendications 2-14 dépendent de la revendication 1 et satisfont donc également, en tant que telles, aux conditions en ce qui concerne la nouveauté et l'activité inventive.
- 4 L'objet des revendications 1-20 satisfait aux critères concernant l'application industrielle.

Ad point VIII

Certaines observations relatives à la demande

- 5 Les revendications ne sont pas claires:
- 5.1 La revendication 1 ne se fonde pas sur la description, étant donné que sa portée est plus large que celle qui est justifiée par la description.
En effet, les seuls films produits dans les exemples sont de films de LiCoO_2 , cependant la revendication définit la fabrication de films d'oxyde de métaux de transition de formule AaMbOd dans laquelle A est un métal alcalin; M est de préférence choisi parmi Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Ti, Cr, V et/ou Zn; et O est l'oxygène.
Le demandeur n'a pas démontré que le même procédé peut être utilisé pour la préparation de tous les composés de formule AaMbZcOd .
La même objection s'applique à la revendication 15.
- 5.2 La description de la présente demande indique qu'un sol colloïdal stable dans un solvant sans agent chélatant est obtenu (cf. paragraphe 43). Il ressort clairement des pages 3, 10-11 de la description que la composition du sol colloïdal est essentielle à la définition de l'invention. En particulier le solvant S2 n'est pas indiqué dans la revendication 1.

La revendication indépendante 1 ne comporte pas cette caractéristique et ne satisfait donc pas à l'exigence de clarté, à savoir qu'une revendication indépendante doit contenir toutes les caractéristiques techniques essentielles à la définition de l'invention.