



CONFÉDÉRATION SUISSE  
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **718 845 A2**

**Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(51) Int. Cl.: **H01M 4/139** (2010.01)  
**H01M 10/052** (2010.01)  
**H01M 4/485** (2010.01)  
**H01M 4/58** (2010.01)  
**H01M 4/36** (2006.01)  
**H01M 10/0562** (2010.01)

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 70086/21

(22) Date de dépôt: 21.07.2021

(43) Demande publiée: 31.01.2023

(71) Requérant:  
Belenos Clean Power Holding AG, Seevorstadt 6  
2502 Biel/Bienne (CH)

(72) Inventeur(s):  
Nana Yamaji, 601-8212 Kyoto (JP)  
Motoaki Nishijima, 639-0215 Nara (JP)  
Shiro Tanaka, 4057 Basel (CH)  
Daniele Perego, 5400 Baden (CH)  
Cédric Pitteloud, 2800 Delémont (CH)

(74) Mandataire:  
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,  
Faubourg de l'Hôpital 3  
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Matériau particulaire pour une électrode composite et procédé de production du matériau particulaire.**

(57) La présente invention concerne un procédé de production d'un matériau particulaire pour une électrode composite, le procédé comprenant le broyage par billes d'un composant actif d'électrode comprenant un métal de transition M présentant un état d'oxydation d'origine de 5+ et facultativement de 4+ et/ou 3+, et d'un premier composé de sulfure comprenant du lithium comprenant un élément X, X étant P, Ge, Si ou Sn, un composant électroniquement conducteur étant ajouté au composant actif d'électrode et au premier composé de sulfure comprenant du lithium, pour ainsi obtenir le matériau particulaire. La présente invention concerne en outre un tel matériau particulaire comprenant une ou plusieurs des liaisons suivantes :  $X-S_x-X$ ,  $M_yS_z$ ,  $M_uX_v$ , x étant entre 0 et 2, y étant entre 0 et 2, z étant entre 0 et 4 et u étant entre 0 et 2. La présente invention concerne également une cathode composite comprenant le matériau particulaire et une cellule de batterie comprenant la cathode composite.

## Description

### Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de production d'un matériau particulaire pour une électrode composite. La présente invention concerne en outre des matériaux particuliers pour électrodes composites d'une batterie ou d'une cellule de batterie, en particulier des matériaux particuliers obtenus par les procédés de l'invention. La présente invention concerne en outre une électrode composite, en particulier une cathode composite, comprenant le matériau particulaire, et une cellule de batterie comprenant une telle électrode composite, en particulier une cathode composite.

### Contexte de l'invention

[0002] De nos jours, les batteries comprenant un électrolyte à l'état solide (SSE), dites batteries à l'état solide (SSB) telles que les batteries lithium-ion à l'état solide (Li-ion) et les batteries lithium-métal à l'état solide, sont considérées comme les batteries de nouvelle génération. Alors que les batteries conventionnelles comprenant un électrolyte liquide présentent une sécurité d'utilisation limitée en raison de l'inflammabilité de la plupart des électrolytes liquides, les batteries à l'état solide sont plus sûres à utiliser car l'électrolyte solide utilisé dans ces batteries à l'état solide présente une inflammabilité plus faible.

[0003] En outre, en termes de performances, les électrolytes solides disponibles dans le commerce sont proches des électrolytes liquides classiquement utilisés, en particulier pour les électrolytes solides comprenant du sulfure de lithium, tels que le sulfure de lithium et de phosphore ( $\text{Li}_3\text{PS}_4$ , abrégé par LPS), qui présente une conductivité ionique élevée.

[0004] Un inconvénient des électrolytes à base de sulfure de lithium à l'état solide, tels que le LPS et le  $\text{LPSBr}$ , est leur masse volumique relativement élevée comprise entre  $1,5 \text{ g/cm}^3$  et  $2,0 \text{ g/cm}^3$ , qui est nettement supérieure à celle des électrolytes liquides classiques, typiquement entre  $0,9 \text{ g/cm}^3$  et  $1,1 \text{ g/cm}^3$ . Par conséquent, pour une même densité d'énergie (unité :  $\text{Wh/l}$ ), la batterie à l'état solide sera plus lourde que la batterie classique, quand l'anode et la cathode, en particulier les matériaux actifs de l'anode et de la cathode, sont identiques pour les deux batteries.

[0005] Un autre inconvénient des électrolytes à base de sulfure de lithium est qu'ils présentent une fenêtre de stabilité électrochimique thermodynamique étroite, comprise entre  $1,5 \text{ V}$  et  $2,5 \text{ V}$  (par rapport à  $\text{Li/Li}^+$ ). Par conséquent, ces électrolytes à l'état solide sont sensibles à la dégradation lorsque des matériaux actifs de cathode haute tension sont utilisés. Des exemples de matériaux actifs de cathode haute tension sont l'oxyde de lithium-nickel-manganèse-cobalt (NMC), l'oxyde de lithium-cobalt (LCO), l'oxyde de lithium-manganèse (LMO) ou le phosphate de lithium-fer (LFP).

[0006] Une solution connue pour protéger les électrolytes à l'état solide à base de sulfure de lithium contre la dégradation des matériaux actifs de cathode haute tension comprend l'utilisation d'un revêtement protecteur, tel qu'un revêtement comprenant  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTiO}_3$  et/ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , comme interface entre le matériau actif de cathode et l'électrolyte à l'état solide. Un inconvénient de l'utilisation d'un revêtement est une augmentation du coût de la batterie, et un procédé de fabrication plus complexe.

[0007] Une autre solution est une encapsulation du matériau actif de cathode.

[0008] Le document WO 97/44 840 divulgue une cathode composite comprenant un matériau électroactif contenant du soufre qui, lorsqu'il est dans un état oxydé, comprend un fragment polysulfure  $-\text{S}_m-$ , dans lequel  $m$  est supérieur ou égal à 3, dans lequel le matériau électroactif contenant du soufre est encapsulé dans une composition de chalcogénure de métal de transition électroactif, telle qu'un oxyde de vanadium. La composition de chalcogénure de métal de transition électroactif retarde le transport des produits de réduction anionique du matériau électroactif contenant du soufre.

[0009] Le document WO 2009/029 746 divulgue une cathode de batterie à l'état solide qui est un mélange fritté d'un matériau actif de cathode, tel qu'un matériau d'intercalation de lithium, par exemple un oxyde de lithium-étain, un matériau électroniquement conducteur et un matériau ioniquement conducteur solide, tel qu'un électrolyte à l'état solide à base de lithium.

[0010] Le document US 2015/0 056 520 divulgue une cathode composite à l'état solide comprenant un matériau actif poreux fritté, dans lequel les pores de celui-ci sont imprégnés avec un électrolyte solide inorganique ioniquement conducteur amorphe.

[0011] Le document WO 2013/131 005 divulgue une cathode composite qui est un matériau actif dispersé dans un oxyde métallique inorganique ioniquement conducteur amorphe, qui agit comme un liant. L'oxyde métallique inorganique amorphe conducteur d'ions comprend du lithium, du lanthane, du zirconium et de l'oxygène, par exemple un oxyde de lithium-lanthane-zirconium (zirconate de lithium et de lanthane,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , abrégé par LLZO).

[0012] Les inconvénients des procédés susmentionnés sont qu'ils sont souvent assez complexes et/ou peuvent nécessiter des températures élevées (par exemple, pour le frittage), ce qui peut aboutir à l'endommagement d'un ou de plusieurs des composants utilisés pour fabriquer l'électrode composite. En outre, l'utilisation de LLZO comme matériau conducteur d'ions est connue pour avoir une conductivité plus faible, et donc une performance réduite, par rapport aux matériaux conducteurs d'ions à base de soufre.

## Résumé de l'invention

[0013] Un objet de la présente invention est de surmonter un ou plusieurs des inconvénients susmentionnés. Un objectif de l'invention est de proposer un procédé de production d'un matériau particulaire pour une électrode composite, dans lequel le procédé est moins complexe.

[0014] Un autre objectif de la présente invention est de proposer un matériau particulaire pour une électrode composite, en particulier une cathode composite, dans lequel le matériau particulaire, lorsqu'il est utilisé dans une électrode dans une cellule de batterie, fournit une capacité de cathode plus élevée, en particulier une capacité cathodique supérieure à la valeur théoriquement attendue, en combinaison avec une excellente densité d'énergie, et dans lequel la capacité et la densité d'énergie sont stables lors de placages/décapages répétés de la cathode et de charges/décharges de la cellule de batterie.

[0015] Selon un premier aspect de l'invention, il est fourni un procédé de production d'un matériau particulaire pour une électrode composite tel que divulgué dans les revendications annexées. Le procédé comprend le broyage par billes d'un composant actif d'électrode et d'un premier composé de sulfure comprenant du lithium.

[0016] Le composant actif d'électrode comprend au moins un métal de transition M. Le métal de transition M présente un état d'oxydation d'origine de 5+ et facultativement de 4+ et/ou 3+.

[0017] De manière avantageuse, le métal de transition M est le vanadium (V). Quand le métal de transition M est le vanadium, il présente de manière avantageuse un état d'oxydation d'origine de 5+ et facultativement de 4+.

[0018] En variante, le métal de transition peut être le titane (Ti), le chrome (Cr), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), l'aluminium (Al), le ruthénium (Ru), le magnésium (Mg), ou le cobalt (Co). Quand le métal de transition M est le fer, il présente de manière avantageuse un état d'oxydation d'origine de 5+, 4+ et facultativement de 3+.

[0019] De manière avantageuse, quand le métal de transition M est le vanadium, le composant actif d'électrode comprend  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ , VO,  $H_3V_5O_7$ ,  $H_2V_3O_8$ , ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.

[0020] Le premier composé de sulfure comprenant du lithium comprend un élément X, dans lequel X est P, Ge, Si ou Sn.

[0021] Un composant électroniquement conducteur est ajouté au composant actif d'électrode et au premier composé de sulfure comprenant du lithium, pour ainsi obtenir le matériau particulaire. De préférence, le composant électroniquement conducteur comprend un composant comprenant du carbone.

[0022] Selon un premier mode de réalisation du premier aspect de l'invention, le premier composé de sulfure comprenant du lithium comprend de manière avantageuse, dans l'état d'origine, une liaison Li-S-X. De manière avantageuse, le premier composé de sulfure comprenant du lithium comprend un composant à base de LiPS, un composant à base de LiGePS, un composant à base de LiSiPS, un composant à base de LiSnPS, un composant à base de LiSiSnPS, un composant à base de LiGeSnPS, ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.

[0023] Des exemples de composant à base de LiPS sont  $Li_3PS_4$  (LPS),  $Li_6PS_5Y$  (LPSY) dans lequel Y est Cl, Br ou I,  $Li_6PS_5Y_{0,5}Z_{0,5}$  dans lequel Y et Z sont différents et dans lequel Y et Z sont Cl, Br ou I, et  $Li_7P_3S_{11}$ . Un exemple de  $Li_6PS_5Y_{0,5}Z_{0,5}$  est  $Li_6PS_5Cl_{0,5}Br_{0,5}$ .

[0024] Selon un deuxième mode de réalisation du premier aspect de l'invention, le premier composé de sulfure comprenant du lithium comprend  $Li_2S$  et  $P_2S_5$ . De manière avantageuse, le deuxième mode de réalisation des procédés de l'invention comprend une première étape de broyage par billes du premier composé de sulfure comprenant du lithium, pour ainsi obtenir un second composé de sulfure comprenant du lithium. De manière avantageuse, le second composé de sulfure comprenant du lithium comprend une liaison Li-S-X. De manière avantageuse, le second composé de sulfure comprenant du lithium comprend un composant à base de LiPS, un composant à base de LiGePS, un composant à base de LiSiPS, un composant à base de LiSnPS, un composant à base de LiSiSnPS, un composant à base de LiGeSnPS, ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.

[0025] Des exemples de composant à base de LiPS sont  $Li_3PS_4$  (LPS),  $Li_6PS_5Y$  (LPSY) dans lequel Y est Cl, Br ou I,  $Li_6PS_5Y_{0,5}Z_{0,5}$  dans lequel Y et Z sont différents et dans lequel Y et Z sont Cl, Br ou I, et  $Li_7P_3S_{11}$ . Un exemple de  $Li_6PS_5Y_{0,5}Z_{0,5}$  est  $Li_6PS_5Cl_{0,5}Br_{0,5}$ .

[0026] Le deuxième mode de réalisation comprend en outre de manière avantageuse une seconde étape de broyage par billes du second composé de sulfure comprenant du lithium et du composant actif d'électrode, pour ainsi obtenir un matériau particulaire.

[0027] De manière avantageuse, un solvant est ajouté lors du broyage par billes, tel que l'heptane, le xylène ou un mélange de ceux-ci.

[0028] Selon un deuxième aspect de l'invention, il est fourni un matériau particulaire pour une électrode composite tel que divulgué dans les revendications annexées. Le matériau particulaire comprend un composant actif d'électrode, un composé de sulfure comprenant du lithium, et un composant électroniquement conducteur, dans lequel le matériau particulaire comprend une ou plusieurs des liaisons suivantes:  $X-S_x-X$ ,  $M_yS_z$ ,  $M_uX_v$ , dans lequel x est entre 0 et 2, y est entre 0 et 2, z est entre 0 et 4 et u est entre 0 et 2.

[0029] Le composant actif d'électrode comprend au moins un métal de transition M. Le métal de transition M présente un état d'oxydation dans le composite de 3+, 4+, 5+, ou un mélange de deux ou plus de ceux-ci. Le composé de sulfure comprenant du lithium comprend un élément X, dans lequel X est P, Ge, Si ou Sn. De préférence, le composant électrochimiquement conducteur comprend un composant comprenant du carbone.

[0030] De manière avantageuse, le métal de transition est le vanadium (V).

[0031] De manière avantageuse, le composant actif d'électrode comprend  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ , VO,  $H_3V_5O_7$ ,  $H_2V_3O_8$ , ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.

[0032] De manière avantageuse, le composé de sulfure comprenant du lithium comprend un composant à base de LiPS, un composant à base de LiGePS, un composant à base de LiSiPS, un composant à base de LiSnPS, un composant à base de LiSiSnPS, un composant à base de LiGeSnPS, ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.

[0033] Des exemples de composant à base de LiPS sont  $Li_3PS_4$  (LPS),  $Li_6PS_5Y$  (LPSY) dans lequel Y est Cl, Br ou I,  $Li_6PS_5Y_{0,5}Z_{0,5}$  dans lequel Y et Z sont différents et dans lequel Y et Z sont Cl, Br ou I, et  $Li_7P_3S_{11}$ . Un exemple de  $Li_6PS_5Y_{0,5}Z_{0,5}$  est  $Li_6PS_5Cl_{0,5}Br_{0,5}$ .

[0034] De manière avantageuse, le matériau particulaire comprend le composant actif d'électrode et le composé de sulfure comprenant du lithium à un rapport situé entre 0,1 et 0,9, comme entre 0,25 et 0,9, de préférence entre 0,5 et 0,85, de manière davantage préférée entre 0,6 et 0,75, dans lequel le rapport est exprimé sous la forme du poids du composant actif d'électrode divisé par la somme du poids du composant actif d'électrode et du poids du composé de sulfure comprenant du lithium.

[0035] Le matériau particulaire est obtenu de manière avantageuse par les procédés de l'invention.

[0036] La présente invention propose en outre une électrode composite comprenant le matériau particulaire de l'invention. De préférence, l'électrode composite est une cathode composite.

[0037] La présente invention propose en outre une cellule de batterie comprenant une électrode composite de l'invention, de préférence une cathode composite.

[0038] Les avantages des procédés de la présente invention sont, sans s'y limiter, qu'il est obtenu un matériau particulaire qui, quand il est utilisé dans une cathode dans une cellule de batterie, comprend une capacité de cathode étonnamment élevée et une excellente densité d'énergie. En outre, ces valeurs élevées de capacité et de densité d'énergie restent stables lors de charges/décharges répétées, et peuvent donc contribuer à une durée de vie prolongée de la cellule de batterie. Les procédés de l'invention sont en outre moins complexes que les procédés de l'état de la technique, et excluent la nécessité de l'utilisation d'un quelconque matériau liant.

### Breve description des dessins

[0039] Des aspects de l'invention vont maintenant être décrits plus en détail en se référant aux dessins annexés, dans lequel des numéros de référence identiques illustrent des éléments identiques.

[0040] La figure 1 représente schématiquement la configuration d'une pile bouton typique.

[0041] La figure 2 représente les résultats XPS pour un matériau particulaire de l'invention.

[0042] La figure 3 représente les valeurs de densité d'énergie pour des cellules de batterie de référence et de l'invention.

### Description détaillée

[0043] La présente invention va maintenant être décrite plus complètement ci-après en se référant aux dessins annexés, sur lesquels des modes de réalisation de l'invention sont représentés. Cependant, la présente invention peut être réalisée sous de nombreuses formes différentes et il ne doit pas être considérée qu'elle est limitée aux modes de réalisation présentés dans le présent document; ces modes de réalisation sont plutôt fournis par souci de rigueur et d'exhaustivité.

[0044] Les procédés de production d'un matériau particulaire pour une électrode composite selon le premier aspect de l'invention comprennent un broyage par billes d'un composant actif d'électrode et d'un premier composé de sulfure comprenant du lithium.

[0045] De manière avantageuse, le composant actif d'électrode comprend au moins un métal de transition M. Le métal de transition M présente de manière avantageuse un état d'oxydation d'origine de 5+ et facultativement de 4+ et/ou 3+. Le métal de transition peut être le vanadium (V), le titane (Ti), le chrome (Cr), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), l'aluminium (Al), le magnésium (Mg), l'argent (Ag), l'or (Au), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le ruthénium (Ru), le palladium (Pd), le cadmium (Cd) ou le platine (Pt). De préférence, le métal de transition est le vanadium (V). Quand le métal de transition M est le vanadium, il présente de manière avantageuse un état d'oxydation d'origine de 5+ et facultativement de 4+. Quand le métal de transition M est le fer, il présente de manière avantageuse un état d'oxydation d'origine de 5+, 4+ et facultativement de 3+.

**[0046]** De manière avantageuse, quand le métal de transition M est le vanadium, le composant actif d'électrode comprend  $V_2O_5$  (état d'oxydation d'origine de 5+),  $V_2O_3$ , VO,  $H_3V_5O_7$ ,  $H_2V_3O_8$  (état d'oxydation d'origine de 4+ et 5+), ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.

**[0047]** De manière avantageuse, le premier composé de sulfure comprenant du lithium comprend un élément X. De manière avantageuse, X est P, Ge, Si ou Sn.

**[0048]** De manière avantageuse, un composant électroniquement conducteur est ajouté au composant actif d'électrode et au premier composé de sulfure comprenant du lithium. Le composant électroniquement conducteur peut être ajouté avant, pendant et/ou après la mise en oeuvre du broyage par billes. Par exemple, une première portion du composant électroniquement conducteur, ou un premier composant électroniquement conducteur est ajouté avant de mettre en oeuvre le broyage par billes, et une seconde portion du composant électroniquement conducteur ou un second composant électroniquement conducteur est ajouté pendant le broyage par billes.

**[0049]** De préférence, le composant électroniquement conducteur comprend un composant comprenant du carbone, tel que des fibres de carbone, des nanotubes de carbone, du carbone particulaire (par exemple, une poudre), ou une combinaison de deux ou plus de ceux-ci.

**[0050]** Facultativement, un composant supplémentaire peut être ajouté avant et/ou pendant le broyage par billes. Des exemples préférés d'un tel composant supplémentaire sont les éléments dopants, tels que Li, Al, Cu, Fe, Cr, Mn, Sn, Mo, Ni, Sn, Ag, Ru, par exemple les oxydes comprenant un ou plusieurs éléments dopants.

**[0051]** Des exemples de tels oxydes comprenant un ou plusieurs éléments dopants sont  $Li_2O$ ,  $LiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $MnO_3$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $TiO_2$ , TiO,  $Ti_2O_3$ ,  $RuO_2$ , NiO,  $Ni_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  ou  $CrO_5$ .

**[0052]** Facultativement, un solvant est ajouté au composant actif d'électrode et au premier composé de sulfure comprenant du lithium. Des exemples préférés de solvants sont l'heptane, le xylène, l'acétonitrile et les mélanges de deux ou plus de ceux-ci. Lorsqu'un solvant est ajouté, le broyage par billes est considéré comme étant un broyage par billes par voie humide. De manière avantageuse, le solvant est ajouté avant et/ou pendant le broyage par billes.

**[0053]** De manière avantageuse, le broyage par billes est réalisé à une vitesse comprise entre 100 tr/min et 1000 tr/min, comme entre 150 tr/min et 750 tr/min, de préférence entre 200 tr/min et 600 tr/min. La vitesse optimale pour le broyage par billes dépend, sans s'y limiter, de la composition et des quantités relatives des composants, si un solvant et/ou le composant électroniquement conducteur sont ajoutés, du type de solvant, et de l'équipement utilisé.

**[0054]** De manière avantageuse, le broyage par billes est réalisé pendant une durée située entre 1 minute et 240 minutes, comme entre 5 minutes et 180 minutes, entre 10 minutes et 150 minutes, de préférence entre 15 minutes et 120 minutes, par exemple entre 30 minutes et 90 minutes, de manière davantage préférée entre 45 minutes et 75 minutes. La durée optimale du broyage par billes dépend, sans s'y limiter, de la composition et des quantités relatives des composants, si un solvant et/ou le composant électroniquement conducteur sont ajoutés, du type de solvant, de la vitesse du broyage par billes et de l'équipement utilisé.

**[0055]** Les inventeurs ont découvert de manière inattendue qu'en utilisant une combinaison optimale de paramètres, tels que la vitesse et la durée, pour le mélange de composants qui subit un broyage par billes, il est obtenu un matériau particulaire qui présente une capacité d'énergie étonnamment élevée, en particulier une capacité d'énergie nettement supérieure à la valeur théoriquement attendue calculée à partir du mélange des composants individuels. Les inventeurs ont en outre remarqué que le matériau particulaire, lorsqu'il est utilisé dans une cathode pour une cellule de batterie, peut être chargé et déchargé de manière répétée.

**[0056]** Les inventeurs ont en outre remarqué que les composants individuels, en particulier le composant actif d'électrode et le composé de sulfure comprenant du lithium, c'est-à-dire le premier composé de sulfure comprenant du lithium pour le premier mode de réalisation et le second composé de sulfure comprenant du lithium pour le deuxième mode de réalisation, ne sont plus distinguables dans le matériau particulaire. En d'autres termes, et sans vouloir être lié par une quelconque théorie, les composants réagissent les uns avec les autres lors du broyage par billes selon l'invention.

**[0057]** Selon un premier mode de réalisation du premier aspect de l'invention, le premier composé de sulfure comprenant du lithium comprend de manière avantageuse, dans l'état d'origine, une liaison Li-S-X. De manière avantageuse, le premier composé de sulfure comprenant du lithium comprend un composant à base de LiPS, un composant à base de LiGePS, un composant à base de LiSiPS, un composant à base de LiSnPS, un composant à base de LiSiSnPS, un composant à base de LiGeSnPS, ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.

**[0058]** Des exemples de composant à base de LiPS sont  $Li_3PS_4$  (LPS),  $Li_6PS_5Y$  (LPSY) dans lequel Y est Cl, Br ou I,  $Li_6PS_5Y_{0,5}Z_{0,5}$  dans lequel Y et Z sont différents et dans lequel Y et Z sont Cl, Br ou I, et  $Li_7P_3S_{11}$ . Un exemple de  $Li_6PS_5Y_{0,5}Z_{0,5}$  est  $Li_6PS_5Cl_{0,5}Br_{0,5}$ . Des exemples de composant à base de LiPS sont  $Li_3PS_4$  (LPS),  $Li_6PS_5Y$  (LPSY) dans lequel Y est Cl, Br ou I,  $Li_6PS_5Y_{0,5}Z_{0,5}$  dans lequel Y et Z sont différents et dans lequel Y et Z sont Cl, Br ou I, et  $Li_7P_3S_{11}$ . Un exemple de  $Li_6PS_5Y_{0,5}Z_{0,5}$  est  $Li_6PS_5Cl_{0,5}Br_{0,5}$ .

**[0059]** Des exemples de composant à base de LiGePS sont  $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$  dans lequel x est entre 0 et 1, et  $Li_{10}GeP_2S_{12}$ . Des exemples de composant à base de LiSnPS sont  $Li_{4-x}Sn_{1-x}P_xS_4$  dans lequel x est entre 0 et 1. Des exemples de composant à base de LiSiPS sont  $Li_{4-x}Si_{1-x}P_xS_4$  dans lequel x est entre 0 et 1. Des exemples de composant à base de

LiSiSnPS sont  $\text{Li}_{4-a}(\text{Si}_{1-b}\text{Sn}_b)_{1-a}\text{P}_a\text{S}_4$  dans lequel  $x$  est entre 0 et 1 et  $b$  est entre 0 et 1. Des exemples de composant à base de LiGeSnPS sont  $\text{Li}_{4-a}(\text{Ge}_{1-b}\text{Sn}_b)_{1-a}\text{P}_a\text{S}_4$  dans lequel  $x$  est entre 0 et 1 et  $b$  est entre 0 et 1.

**[0060]** Le composant actif d'électrode est de manière avantageuse tel que décrit ci-dessus.

**[0061]** Le composant électroniquement conducteur est de manière avantageuse tel que décrit ci-dessus, et est de manière avantageuse ajouté au composant actif d'électrode et au premier composé de sulfure comprenant du lithium tels que décrits ci-dessus.

**[0062]** Facultativement, un solvant tel que décrit ci-dessus est ajouté au composant actif d'électrode et au premier composé de sulfure comprenant du lithium tel que décrit ci-dessus.

**[0063]** De manière avantageuse, le rapport du composant actif d'électrode et du premier composé de sulfure comprenant du lithium est situé entre 0,1 et 0,9, de préférence entre 0,5 et 0,85, de manière davantage préférée entre 0,6 et 0,75, dans lequel le rapport est exprimé sous la forme du poids du composant actif d'électrode divisé par la somme du poids du composant actif d'électrode et du poids du composé de sulfure comprenant du lithium.

**[0064]** De manière avantageuse, le poids du composant électroniquement conducteur est situé entre 0,5 % en poids et 20 % en poids sur la base de la somme du poids du composant actif d'électrode, du premier composé de sulfure comprenant du lithium et du composant électroniquement conducteur, comme entre 1 % en poids et 15 % en poids, de préférence entre 2 % en poids et 10 % en poids, de manière davantage préférée entre 2,5 % en poids et 7,5 % en poids, par exemple entre 4 % en poids et 6 % en poids.

**[0065]** Quand un solvant est utilisé, le rapport du solvant et du composant actif d'électrode, du premier composé de sulfure comprenant du lithium et du composant électroniquement conducteur est de manière avantageuse situé entre 0,5 et 4, de préférence entre 0,75 et 3, de manière davantage préférée entre 1 et 2, dans lequel le rapport est exprimé sous la forme du poids du solvant divisé par la somme du poids du composant actif d'électrode, du premier composé de sulfure comprenant du lithium et du composant électroniquement conducteur quand il est ajouté avant ou pendant le broyage par billes.

**[0066]** Un deuxième mode de réalisation du premier aspect de l'invention diffère du premier mode de réalisation en ce que le premier composé de sulfure comprenant du lithium comprend  $\text{Li}_2\text{S}$  et  $\text{P}_2\text{S}_5$  et en ce qu'une première étape de broyage par billes du premier composé de sulfure comprenant du lithium comprenant  $\text{Li}_2\text{S}$  et  $\text{P}_2\text{S}_5$  est réalisée, pour ainsi obtenir un second composé de sulfure comprenant du lithium. Le premier broyage par billes peut être effectué à une vitesse et pendant une durée telles que décrites dans le brevet européen EP 2 988 360.

**[0067]** Le second composé de sulfure comprenant du lithium présente de manière avantageuse la même composition que le premier composé de sulfure comprenant du lithium du premier mode de réalisation. De manière avantageuse, le second composé de sulfure comprenant du lithium comprend une liaison Li-S-X. De manière avantageuse, le second composé de sulfure comprenant du lithium comprend un composant à base de LiPS, un composant à base de LiGePS, un composant à base de LiSiPS, un composant à base de LiSnPS, un composant à base de LiSiSnPS, un composant à base de LiGeSnPS, ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.

**[0068]** Des exemples de composant à base de LiPS sont  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  (LPS),  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}$  (LPSY) dans lequel Y est Cl, Br ou I,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}_{0,5}\text{Z}_{0,5}$  dans lequel Y et Z sont différents et dans lequel Y et Z sont Cl, Br ou I, et  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ . Un exemple de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}_{0,5}\text{Z}_{0,5}$  est  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ . Des exemples de composant à base de LiPS sont  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  (LPS),  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}$  (LPSY) dans lequel Y est Cl, Br ou I,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}_{0,5}\text{Z}_{0,5}$  dans lequel Y et Z sont différents et dans lequel Y et Z sont Cl, Br ou I, et  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ . Un exemple de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}_{0,5}\text{Z}_{0,5}$  est  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ .

**[0069]** Des exemples de composant à base de LiGePS sont  $\text{Li}_{4-a}\text{Ge}_{1-a}\text{P}_a\text{S}_4$  dans lequel  $x$  est entre 0 et 1, et  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ . Des exemples de composant à base de LiSnPS sont  $\text{Li}_{4-a}\text{Sn}_{1-a}\text{P}_a\text{S}_4$  dans lequel  $x$  est entre 0 et 1. Des exemples de composant à base de LiSiPS sont  $\text{Li}_{4-a}\text{Si}_{1-a}\text{P}_a\text{S}_4$  dans lequel  $x$  est entre 0 et 1. Des exemples de composant à base de LiSiSnPS sont  $\text{Li}_{4-a}(\text{Si}_{1-b}\text{Sn}_b)_{1-a}\text{P}_a\text{S}_4$  dans lequel  $x$  est entre 0 et 1 et  $b$  est entre 0 et 1. Des exemples de composant à base de LiGeSnPS sont  $\text{Li}_{4-a}(\text{Ge}_{1-b}\text{Sn}_b)_{1-a}\text{P}_a\text{S}_4$  dans lequel  $x$  est entre 0 et 1 et  $b$  est entre 0 et 1.

**[0070]** Le deuxième mode de réalisation comprend en outre une seconde étape de broyage par billes du composant actif d'électrode et du second composé de sulfure comprenant du lithium. De manière avantageuse, la seconde étape de broyage par billes est réalisée selon le broyage par billes du premier mode de réalisation en termes de durée et de vitesse.

**[0071]** Le matériau actif d'électrode est de manière avantageuse tel que décrit ci-dessus.

**[0072]** De manière avantageuse, le composant actif d'électrode et le second composé de sulfure comprenant du lithium sont présents dans la seconde étape de broyage par billes à un rapport situé entre 0,1 et 0,9, de préférence entre 0,5 et 0,85, de manière davantage préférée entre 0,6 et 0,75, dans lequel le rapport est exprimé sous la forme du poids du composant actif d'électrode divisé par la somme du poids du composant actif d'électrode et du poids du composé de sulfure comprenant du lithium.

**[0073]** Le composant électroniquement conducteur est de manière avantageuse tel que décrit ci-dessus. Le composant électroniquement conducteur peut être ajouté au premier composé de sulfure comprenant du lithium avant et/ou pendant la première étape de broyage par billes, et/ou au second composé de sulfure comprenant du lithium avant, pendant et/ou après la seconde étape de broyage par billes.

**[0074]** Quand le composant électriquement conducteur est ajouté au premier composé de sulfure comprenant du lithium, le poids du composant électriquement conducteur est situé entre 0,5 % en poids et 20 % en poids sur la base de la somme du poids du premier composé de sulfure comprenant du lithium et du composant électriquement conducteur, comme entre 1 % en poids et 15 % en poids, de préférence entre 2 % en poids et 10 % en poids, de manière davantage préférée entre 2,5 % en poids et 7,5 % en poids, par exemple entre 4 % en poids et 6 % en poids.

**[0075]** Quand le composant électriquement conducteur est ajouté au second composé de sulfure comprenant du lithium et donc également au composé actif d'électrode, le poids du composant électriquement conducteur est situé entre 0,5 % en poids et 20 % en poids sur la base sur la somme du poids du matériau actif d'électrode, du second composé de sulfure comprenant du lithium et du composant électriquement conducteur, comme entre 1 % en poids et 15 % en poids, de préférence entre 2 % en poids et 10 % en poids, de manière davantage préférée entre 2,5 % en poids et 7,5 % en poids, par exemple entre 4 % en poids et 6 % en poids.

**[0076]** Facultativement, un solvant tel que décrit ci-dessus est ajouté avant et/ou pendant le premier broyage par billes. Facultativement, un solvant tel que décrit ci-dessus est ajouté avant et/ou pendant le second broyage par billes.

**[0077]** Quand un solvant est ajouté au premier composé de sulfure comprenant du lithium et au second composé de sulfure comprenant du lithium, les solvants sont de manière avantageuse les mêmes. En variante, un premier solvant peut être ajouté au premier composé de sulfure comprenant du lithium et un second solvant peut être ajouté au second composé de sulfure comprenant du lithium.

**[0078]** Quand un solvant est ajouté au premier composé de sulfure comprenant du lithium, le rapport du solvant et du premier composé de sulfure comprenant du lithium et du composant électriquement conducteur quand il est ajouté au premier composé de sulfure comprenant du lithium est de manière avantageuse situé entre 0,5 et 1,5, de préférence entre 0,75 et 1,25, de manière davantage préférée entre 0,9 et 1,1, dans lequel le rapport est exprimé sous la forme du poids du solvant divisé par la somme du poids du premier composé de sulfure comprenant du lithium et, quand il est ajouté au premier composé de sulfure comprenant du lithium, du composant électriquement conducteur.

**[0079]** Quand un solvant est ajouté au second composé de sulfure comprenant du lithium, le rapport du solvant et du composant actif d'électrode, du second composé de sulfure comprenant du lithium et du composant électriquement conducteur quand il est ajouté au composant actif d'électrode et au second composé de sulfure comprenant du lithium est de manière avantageuse situé entre 0,5 et 4, de préférence entre 0,75 et 3, de manière davantage préférée entre 1 et 2, dans lequel le rapport est exprimé sous la forme du poids de solvant divisé par la somme du poids du matériau actif d'électrode, du second composé de sulfure comprenant du lithium et, quand il est ajouté, du composant électriquement conducteur.

**[0080]** Un troisième mode de réalisation du premier aspect de l'invention diffère du deuxième mode de réalisation en ce que la première étape de broyage par billes et la seconde étape de broyage par billes sont combinées en une seule étape de broyage par billes. En d'autres termes, le procédé comprend un broyage par billes d'un composant actif d'électrode tel que décrit ci-dessus et d'un premier composé de sulfure comprenant du lithium comprenant  $\text{Li}_2\text{S}$  et  $\text{P}_2\text{S}_5$ .

**[0081]** Le broyage par billes est de manière avantageuse effectué à une vitesse et/ou pendant une durée telles que décrites ci-dessus.

**[0082]** Un composant électriquement conducteur tel que décrit ci-dessus est de manière avantageuse ajouté comme décrit dans le premier mode de réalisation.

**[0083]** Un solvant tel que décrit ci-dessus peut être ajouté comme décrit dans le premier mode de réalisation.

**[0084]** Un deuxième aspect de la présente invention divulgue un matériau particulière pour une électrode composite. Le matériau particulière comprend un composant actif d'électrode, un composé de sulfure comprenant du lithium et un composant électriquement conducteur, dans lequel le matériau particulière comprenant une ou plusieurs des liaisons suivantes :  $\text{X-S}_x\text{-X}$ ,  $\text{M}_y\text{S}_z$ ,  $\text{M}_u\text{X}_v$ , dans lequel  $x$  est entre 0 et 2,  $y$  est entre 0 et 2,  $z$  est entre 0 et 4 et  $u$  est entre 0 et 2.

**[0085]** Le composant actif d'électrode comprend au moins un métal de transition  $M$  présentant un état d'oxydation dans le matériau particulière de 3+, 4+, 5+, ou un mélange de deux ou plus de ceux-ci. De manière avantageuse, le métal de transition est tel que décrit ci-dessus et est de préférence le vanadium (V). De manière avantageuse, le composant actif d'électrode comprend  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{H}_3\text{V}_5\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ , ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.

**[0086]** Le composé de sulfure comprenant du lithium comprend un élément  $X$ , dans lequel  $X$  est P, Ge, Si ou Sn. De manière avantageuse, le composé de sulfure comprenant du lithium comprend un composant à base de LiPS, un composant à base de LiGePS, un composant à base de LiSiPS, un composant à base de LiSnPS, un composant à base de LiSiSnPS, un composant à base de LiGeSnPS, ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.

**[0087]** Des exemples de composant à base de LiPS sont  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  (LPS),  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}$  (LPSY) dans lequel  $Y$  est Cl, Br ou I,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}_{0,5}\text{Z}_{0,5}$  dans lequel  $Y$  et  $Z$  sont différents et dans lequel  $Y$  et  $Z$  sont Cl, Br ou I, et  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ . Un exemple de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}_{0,5}\text{Z}_{0,5}$  est  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ . Des exemples de composant à base de LiPS sont  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  (LPS),  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}$  (LPSY) dans lequel  $Y$  est Cl, Br ou I,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}_{0,5}\text{Z}_{0,5}$  dans lequel  $Y$  et  $Z$  sont différents et dans lequel  $Y$  et  $Z$  sont Cl, Br ou I, et  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ . Un exemple de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}_{0,5}\text{Z}_{0,5}$  est  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ .

**[0088]** Des exemples de composant à base de LiGePS sont  $\text{Li}_{4-a}\text{Ge}_{1-a}\text{P}_a\text{S}_4$  dans lequel  $x$  est entre 0 et 1, et  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ . Des exemples de composant à base de LiSnPS sont  $\text{Li}_{4-a}\text{Sn}_{1-a}\text{P}_a\text{S}_4$  dans lequel  $x$  est entre 0 et 1. Des exemples de composant à base de LiSiPS sont  $\text{Li}_{4-a}\text{Si}_{1-a}\text{P}_a\text{S}_4$  dans lequel  $x$  est entre 0 et 1. Des exemples de composant à base de LiSiSnPS sont  $\text{Li}_{4-a}(\text{Si}_{1-b}\text{Sn}_b)_{1-a}\text{P}_a\text{S}_4$  dans lequel  $x$  est entre 0 et 1 et  $b$  est entre 0 et 1. Des exemples de composant à base de LiGeSnPS sont  $\text{Li}_{4-a}(\text{Ge}_{1-b}\text{Sn}_b)_{1-a}\text{P}_a\text{S}_4$  dans lequel  $x$  est entre 0 et 1 et  $b$  est entre 0 et 1.

**[0089]** De manière avantageuse, le composant électroniquement conducteur est tel que décrit ci-dessus. De préférence, le composant électroniquement conducteur comprend un composant comprenant du carbone, tel que des fibres de carbone ou des nanotubes de carbone.

**[0090]** De manière avantageuse, le matériau particulaire comprend le composant actif d'électrode et le composé de sulfure comprenant du lithium à un rapport situé entre 0,1 et 0,9, de préférence entre 0,5 et 0,85, de manière davantage préférée entre 0,6 et 0,75, dans lequel le rapport est exprimé sous la forme du poids du composant actif d'électrode divisé par la somme du poids du composant actif d'électrode et du poids du composé de sulfure comprenant du lithium.

**[0091]** De préférence, le matériau particulaire est obtenu par les procédés de la présente invention.

**[0092]** Les inventeurs ont remarqué que dans les matériaux particuliers de l'invention, en particulier les matériaux particuliers obtenus par les procédés de l'invention, deux ou plus de deux composants du matériau particulaire ne sont plus individuellement distinguables. En particulier, le composant actif d'électrode et le composé de sulfure comprenant du lithium ne sont pas distinguables dans le matériau particulaire, ce qui indique qu'une réaction entre ces composants a lieu lors de la production du matériau particulaire, en formant ainsi des liaisons entre les composants.

**[0093]** En particulier, quand le métal de transition est le vanadium, la présence d'états d'oxydation dans le matériau particulaire de 3+, 4+, 5+ indique qu'une réaction chimique a eu lieu entre le composant actif d'électrode et un autre composant.

**[0094]** Les inventeurs ont découvert de manière inattendue que les matériaux particuliers obtenus par les procédés de la présente invention présentent une capacité d'énergie étonnamment élevée, en particulier une capacité d'énergie nettement supérieure à la valeur théoriquement attendue calculée à partir du mélange de composants individuels. Les inventeurs ont en outre remarqué que le matériau particulaire, quand il est utilisé dans une cathode pour une cellule de batterie, peut être chargé et déchargé de manière répétée.

**[0095]** La présente invention divulgue en outre une électrode composite comprenant le matériau particulaire. De préférence, l'électrode est une cathode, c'est-à-dire une cathode composite comprenant le matériau particulaire. De manière avantageuse, la cathode est constituée du matériau particulaire.

**[0096]** La présente invention divulgue en outre une batterie ou une cellule de batterie comprenant une telle électrode composite, de préférence une telle cathode composite.

**[0097]** La figure 1 représente un exemple de mode de réalisation d'une cellule de batterie 10. La cellule de batterie 10 présente une configuration de pile bouton connue dans la technique sous le nom de configuration de type CR2032. La cellule de batterie 10 comprend une anode 11 et une cathode 12. La cathode 12 est une électrode selon la présente invention. La cellule de batterie 10 comprend en outre un électrolyte à l'état solide 13 entre l'anode 11 et la cathode 12. L'anode peut, par exemple, être une anode à base de graphite. De manière avantageuse, la cellule de batterie 10 comprend en outre un couvercle de pile bouton 14, une base de pile bouton 15, un espaceur 16 et un ressort 17. L'espaceur 16 et le ressort 17 assurent un bon contact entre les autres composants 11, 12, 13, 14, 15 de la cellule de batterie 10.

**[0098]** L'électrolyte à l'état solide peut être un polymère solide ou un matériau inorganique solide, tel qu'un verre inorganique solide ou un matériau céramique, par exemple un matériau de grenat. Par exemple, l'électrolyte à l'état solide peut être un électrolyte à l'état solide à base de sulfure de lithium, de préférence  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ou  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , ou peut être un poly(oxyde d'éthylène) (POE) avec des sels de lithium dispersés dans la matrice polymère du POE. En variante, l'électrolyte à l'état solide peut être une céramique de grenat, telle qu'un matériau de grenat bourré de lithium, par exemple un oxyde de lithium-lanthane-zirconium ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , abrégé par LLZO).

**[0099]** L'électrolyte à l'état solide peut être identique au composé de sulfure comprenant du lithium du matériau particulaire compris dans la cathode.

## Exemples

### Exemple comparatif 1

**[0100]** Une première cathode de référence a été préparée par le broyage par billes de 6,9 g d'oxyde de lithium-nickel-manganèse-cobalt ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ ), abrégé par NMC, en tant que composant actif d'électrode, 2,6 g de sulfure de lithium et de phosphore ( $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ), abrégé par LPS, en tant que premier composé de sulfure comprenant du lithium et 0,5 g de VGCF (fibres de carbone formées en phase vapeur, fabriquées par Showa Denko) en tant que composant électroniquement conducteur dans 20 g d'heptane en tant que solvant. Le broyage par billes a été effectué en utilisant un équipement de broyage par billes (Fritsch, P6) à 500 tr/min pendant 1 heure, en utilisant 1058 g de billes de zircone de 4 mm de diamètre. Le mélange obtenu a ensuite été pressé en granulés à une pression de 100 MPa pour préparer une cathode de  $\phi 10$  mm

× 90 µm. Une cellule de batterie selon la figure 1 a été préparée avec la première cathode de référence, du LPS en tant qu'électrolyte à l'état solide et du InLi (alliage d'indium-lithium) en tant qu'anode. Les cellules de batterie ont été scellées avec une presse pneumatique en utilisant une pression de 80 MPa.

### Exemple comparatif 2

**[0101]** Une seconde cathode de référence a été préparée en mélangeant 6,9 g de  $V_2O_5$  en tant que composant actif d'électrode, 2,6 g de sulfure de lithium et de phosphore ( $Li_3PS_4$ ), abrégé par LPS, en tant que premier composé de sulfure comprenant du lithium et 0,5 g de VGCF (Showa Denko) en tant que composant électroniquement conducteur dans 20 g d'heptane en tant que solvant. Le mélange a été effectué à la main dans un mortier pendant 15 minutes. Le mélange obtenu a ensuite été pressé en granules à une pression de 500 MPa pour préparer une cathode de  $\phi 10 \text{ mm} \times 90 \text{ }\mu\text{m}$ . Une cellule de batterie a été préparée comme décrit dans l'exemple comparatif 1 en utilisant la seconde cathode de référence.

### Exemple 1

**[0102]** Quatre cathodes selon l'invention ont été préparées en utilisant diverses quantités de  $V_2O_5$  en tant que composant actif d'électrode et du LPS en tant que premier composé de sulfure comprenant du lithium. Le tableau 1 présente la composition des cathodes, les exemple 1-1 à 1-4 faisant référence aux quatre cathodes de cet exemple. La quantité totale de  $V_2O_5$  et de LPS a été maintenue constante à 9,5 g, ainsi que la quantité et le type de composant électroniquement conducteur (0,5 g de VGCF (Showa Denko)) et de solvant (20 g d'heptane). Le broyage par billes a été effectué comme décrit dans l'exemple comparatif 1. Quatre cellules de batterie ont été préparées comme décrit dans l'exemple comparatif 1 en utilisant les cathodes de l'invention.

### Exemple 2

**[0103]** Quatre cathodes selon l'invention ont été préparées en utilisant diverses quantités de  $V_2O_5$  en tant que composant actif d'électrode et du  $Li_6PS_5Br$  en tant que premier composé de sulfure comprenant du lithium. Le tableau 1 présente la composition des cathodes, les exemple 2-1 à 2-4 faisant référence aux quatre cathodes de cet exemple. La quantité totale de  $V_2O_5$  et de  $Li_6PS_5Br$  a été maintenue constante à 9,5 g, ainsi que la quantité et le type de composant électroniquement conducteur (0,5 g de VGCF (Showa Denko)) et de solvant (20 g d'heptane). Le broyage par billes a été effectué comme décrit dans l'exemple comparatif 1. Quatre cellules de batterie ont été préparées comme décrit dans l'exemple comparatif 1 en utilisant les cathodes de l'invention, et en utilisant du  $Li_6PS_5Br$  comme électrolyte à l'état solide.

**Tableau 1**

**[0104]**

| Exemple      | Composant actif de cathode (AM) | Composé de sulfure comprenant du lithium (LSC) | Composant électroniquement conducteur | Procédé            | Rapport AM/(AM+LSC) |
|--------------|---------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|---------------------|
| Comparatif 1 | 7,5 g                           | 2,0 g                                          | 0,5 g                                 | Broyage par billes | 0,79                |
| Comparatif 2 | 6,9 g                           | 2,6 g                                          | 0,5 g                                 | Mélange à la main  | 0,73                |
| Exemple 1-1  | 1,5 g                           | 8,0 g                                          | 0,5 g                                 | Broyage par billes | 0,16                |
| Exemple 1-2  | 3,0 g                           | 6,5 g                                          | 0,5 g                                 | Broyage par billes | 0,32                |
| Exemple 1-3  | 4,75 g                          | 4,75 g                                         | 0,5 g                                 | Broyage par billes | 0,50                |
| Exemple 1-4  | 6,9 g                           | 2,6 g                                          | 0,5 g                                 | Broyage par billes | 0,73                |
| Exemple 2-1  | 1,5 g                           | 8,0 g                                          | 0,5 g                                 | Broyage par billes | 0,16                |
| Exemple 2-2  | 3,0 g                           | 6,5 g                                          | 0,5 g                                 | Broyage par billes | 0,32                |

| Exemple     | Composant actif de cathode (AM) | Composé de sulfure comprenant du lithium (LSC) | Composant électriquement conducteur | Procédé            | Rapport AM/ (AM+LSC) |
|-------------|---------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|----------------------|
| Exemple 2-3 | 4,75 g                          | 4,75 g                                         | 0,5 g                               | Broyage par billes | 0,50                 |
| Exemple 2-4 | 6,9 g                           | 2,6 g                                          | 0,5 g                               | Broyage par billes | 0,73                 |

### Exemple 3

[0105] Les performances des cellules de batterie ont été mesurées en mesurant la capacité de cathode, la tension moyenne et la densité d'énergie au moyen d'un potentiostat VMP-300 Biologie, et en comparant la capacité de cathode mesurée à la capacité de cathode théorique.

[0106] Le tableau 2 présente les valeurs de la capacité théorique, de la capacité cathodique, de la tension moyenne et de la densité d'énergie pour chacune des deux cellules de batterie de référence („Comparatif 1“ et „Comparatif 2“) et pour chacune des huit cellules de batterie selon l'invention.

[0107] La capacité théorique, exprimée en mAh par gramme de composant actif d'électrode, est la valeur de la capacité de cathode calculée sur la base des composants utilisés pour fabriquer la cathode, en supposant un mélange de ces composants sans aucune interaction ni réaction entre deux ou plus de deux composants.

[0108] La capacité mesurée est la capacité de cathode mesurée.

**Tableau 2**

[0109]

| Exemple      | Capacité théorique (mAh/gAM) | Capacité mesurée (mAh/g <sub>AM</sub> ) | Capacité mesurée (mAh/g <sub>élec-trode</sub> ) | Tension moyenne mesurée (V) vs Li/Li <sup>+</sup> | Densité d'énergie (Wh/kg) |
|--------------|------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------|
| Comparatif 1 | 160                          | 160                                     | 120                                             | 3,65                                              | 125                       |
| Comparatif 2 | 230                          | 230                                     | 160                                             | 3                                                 | 116                       |
| Exemple 1-1  | 230                          | 764                                     | 115                                             | 2,6                                               | 57                        |
| Exemple 1-2  | 230                          | 459                                     | 138                                             | 2,6                                               | 73                        |
| Exemple 1-3  | 230                          | 345                                     | 164                                             | 2,6                                               | 93                        |
| Exemple 1-4  | 230                          | 270                                     | 187                                             | 2,6                                               | 118                       |
| Exemple 2-1  | 230                          | 826                                     | 124                                             | 2,6                                               | 62                        |
| Exemple 2-2  | 230                          | 610                                     | 183                                             | 2,6                                               | 96                        |
| Exemple 2-3  | 230                          | 412                                     | 196                                             | 2,6                                               | 111                       |
| Exemple 2-4  | 230                          | 345                                     | 239                                             | 2,6                                               | 149                       |

[0110] D'après le tableau 1, il est clair que pour la cellule de batterie de référence comprenant du NMC en tant que composant actif d'électrode dans la cathode („Comparatif 1“), la capacité de cathode mesurée est identique à la capacité de cathode théorique. De même, la cellule de batterie de référence comprenant du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en tant que composant actif d'électrode dans la cathode, la cathode étant faite d'un matériau particulière obtenu par mélange à la main („comparatif 2“), présente une capacité de cathode mesurée qui est égale à la capacité de cathode théorique.

[0111] Cependant, toutes les cellules de batterie comprenant une cathode comprenant un matériau particulière obtenu par broyage par billes selon l'invention présentent une capacité de cathode mesurée qui est supérieure à la capacité théorique. Lorsque l'on compare la seconde cellule de batterie de référence („comparatif 2“) à la cellule de batterie ayant une cathode obtenue à partir de la même composition de départ (type et masse de chaque composant) („exemple 1-4“), il est clair que la capacité de cathode mesurée est nettement plus élevée quand le matériau particulière utilisé pour fabriquer la cathode est obtenu par broyage par billes.

[0112] Ces valeurs plus élevées sont obtenues car, pendant le broyage par billes, de nouvelles liaisons se forment entre le composant actif d'électrode et le composé de sulfure comprenant du lithium, donnant un matériau particulaire possédant des propriétés améliorées.

[0113] La figure 2 montre les résultats d'une spectroscopie de photoélectron X (XPS) pour  $V_2O_5$ , le LPS et le matériau particulaire obtenu par broyage par billes des composants utilisés pour l'exemple 1-2. Il est clair que la présence de liaisons Li-S-P dans le LPS est confirmée. Cependant, dans le matériau particulaire obtenu par broyage par billes, non seulement la liaison Li-S-P est identifiée, mais également des liaisons P-S<sub>x</sub>-P ou des liaisons V<sub>x</sub>S<sub>y</sub> et des liaisons V<sub>x</sub>P<sub>y</sub>. Les liaisons P-S<sub>x</sub>-P (pont de soufre) ou V<sub>x</sub>P<sub>y</sub> résultent de la réaction chimique du LPS avec  $V_2O_5$ .

[0114] En outre, la capacité de cathode mesurée exprimée par gramme de matériau d'électrode augmente avec l'augmentation de la proportion du composant actif d'électrode dans l'électrode.

[0115] D'après le tableau 2, on peut également voir que les valeurs pour les cellules de batterie comprenant du  $Li_6PS_5Br$  en tant que composé de sulfure comprenant du lithium et en tant qu'électrolyte à l'état solide sont supérieures à celles pour les cellules de batterie comprenant du LPS en tant que composé de sulfure comprenant du lithium et en tant qu'électrolyte à l'état solide (exemples 2-1 à 2-4 par rapport aux exemples 1-1 à 1-4, respectivement)

[0116] La figure 3 montre la densité d'énergie mesurée pour les cellules de batterie. Il est clair que la cathode de la cellule de batterie obtenue à partir du même mélange de départ qui est soumis à un broyage par billes (exemple 1-4) au lieu d'un mélange à la main présente non seulement une densité d'énergie supérieure à celle de l'échantillon mélangé à la main (exemple comparatif 2), mais également une densité d'énergie supérieure à celle de l'échantillon de référence NMC soumis à un broyage par billes (exemple comparatif 1).

## Revendications

1. Procédé de production d'un matériau particulaire pour une électrode composite, caractérisé en ce que le procédé comprend le broyage par billes d'un composant actif d'électrode comprenant au moins un métal de transition M présentant un état d'oxydation d'origine de 5+ et facultativement de 4+ et/ou 3+, et d'un premier composé de sulfure comprenant du lithium comprenant un élément X, dans lequel X est P, Ge, Si ou Sn, et dans lequel un composant électriquement conducteur, de préférence comprenant un composant comprenant du carbone, est ajouté au composant actif d'électrode et au premier composé de sulfure comprenant du lithium, pour ainsi obtenir le matériau particulaire.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le métal de transition M est le vanadium (V).
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le composant actif d'électrode comprend  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ , VO,  $H_3V_5O_7$ ,  $H_2V_3O_8$ , ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le premier composé de sulfure comprenant du lithium comprend, dans l'état d'origine, une liaison Li-S-X.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le premier composé de sulfure comprenant du lithium comprend un composant à base de  $LiPS$ , un composant à base de  $LiGePS$ , un composant à base de  $LiSiPS$ , un composant à base de  $LiSnPS$ , un composant à base de  $LiSiSnPS$ , un composant à base de  $LiGeSnPS$ , ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le premier composé de sulfure comprenant du lithium comprend  $Li_2S$  et  $P_2S_5$ .
7. Procédé selon la revendication 6, comprenant une première étape de broyage par billes du premier composé de sulfure comprenant du lithium, pour ainsi obtenir un second composé de sulfure comprenant du lithium selon la revendication 4 ou 5, et une seconde étape de broyage par billes du second composé de sulfure comprenant du lithium et du composant actif d'électrode, pour ainsi obtenir un matériau particulaire.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel un solvant est ajouté lors du broyage par billes, de préférence dans lequel le solvant est l'heptane, le xylène ou un mélange de ceux-ci.
9. Matériau particulaire pour une électrode composite comprenant :
  - un composant actif d'électrode comprenant au moins un métal de transition M présentant un état d'oxydation dans le matériau particulaire de 3+, 4+, ou 5+, ou un mélange de deux ou plus de ceux-ci,
  - un composé de sulfure comprenant du lithium comprenant un élément X, dans lequel X est P, Ge, Si ou Sn, et
  - un composant électriquement conducteur, de préférence comprenant un composant comprenant du carbone, caractérisé en ce que le matériau particulaire comprend une ou plusieurs des liaisons suivantes:  $X-S_x-X$ ,  $M_yS_z$ ,  $M_uX_v$ , dans lequel x est entre 0 et 2, y est entre 0 et 2, z est entre 0 et 4 et u est entre 0 et 2.
10. Matériau particulaire selon la revendication 9, dans lequel le métal de transition est le vanadium (V), et dans lequel le composant actif d'électrode comprend  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ , VO,  $H_3V_5O_7$ ,  $H_2V_3O_8$ , ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.

11. Matériau particulaire selon la revendication 9 ou la revendication 10, dans lequel le composé de sulfure comprenant du lithium comprend un composant à base de LiPS, un composant à base de LiGePS, un composant à base de LiSiPS, un composant à base de LiSnPS, un composant à base de LiSiSnPS, un composant à base de LiGeSnPS, ou un mélange de deux quelconque ou plus de ceux-ci.
12. Matériau particulaire selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, comprenant le composant actif d'électrode et le composé de sulfure comprenant du lithium à un rapport situé entre 0,1 et 0,9, de préférence entre 0,5 et 0,85, de manière davantage préférée entre 0,6 et 0,75, dans lequel le rapport est exprimé sous la forme du poids du composant actif d'électrode divisé par la somme du poids du composant actif d'électrode et du poids du composé de sulfure comprenant du lithium.
13. Matériau particulaire selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
14. Cathode composite comprenant le matériau particulaire selon l'une quelconque des revendications 9 à 13.
15. Cellule de batterie comprenant une cathode composite selon la revendication 14.

Fig. 1

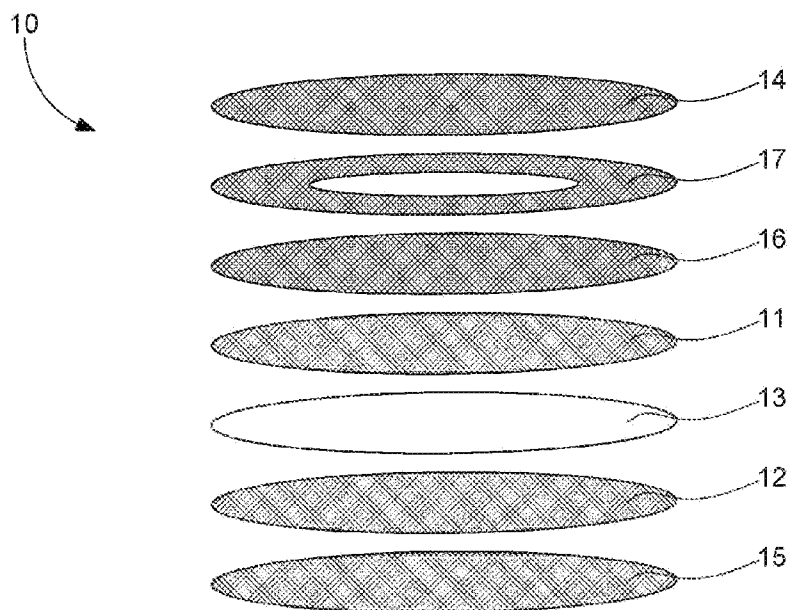


Fig. 2

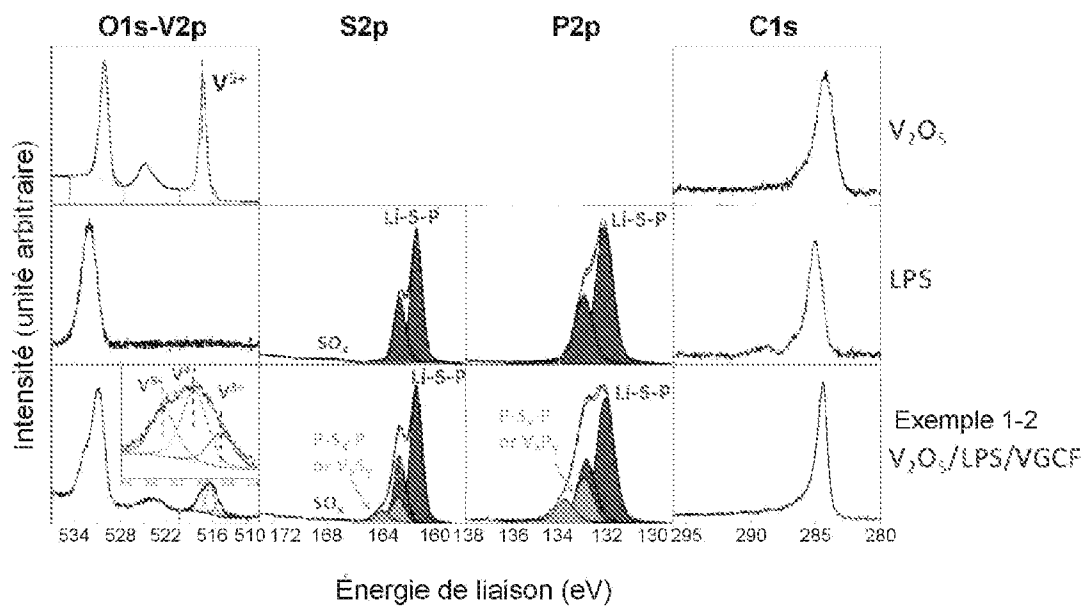


Fig. 3

