

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
02 janvier 2025 (02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2025/003361 A1

(51) Classification internationale des brevets :

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)  
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 4/136 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)  
H01M 4/1397 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)  
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/525 (2010.01)

HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2024/068181

(22) Date de dépôt international :

27 juin 2024 (27.06.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2306830 28 juin 2023 (28.06.2023) FR

(71) Déposant : I-TEN [FR/FR] ; 12 Chemin du Jubin, 69570 DARDILLY (FR).

(72) Inventeurs : GABEN, Fabien ; 5 Montée du Clair, 69570 DARDILLY (FR). CAYREFOURCQ, Ian ; 41 rue Claude Debussy, 38090 VILLEFONTAINE (FR). GUIRONNET, Laure ; 5 rue du Nord Résidence le Cythère, 69100 VILLEURBANNE (FR). SAYEGH, Adnan ; Avenue du Plateau Tour Panoramique, 69009 LYON (FR). DECHAUD, Loris ; 1 rue Georges Courteline, 69100 VILLEURBANNE (FR). BOUMAHRAZ, Mehdi ; 7 avenue Albert Einstein, 69100 VILLEURBANNE (FR).

(74) Mandataire : REGIMBEAU ; 20, rue de Chazelles, 75847 PARIS CEDEX 17 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17(iv))

Publiée:

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

(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING A POROUS ELECTRODE, AND BATTERY CONTAINING SUCH AN ELECTRODE

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE ELECTRODE POREUSE, ET BATTERIE CONTENANT UNE TELLE ELECTRODE

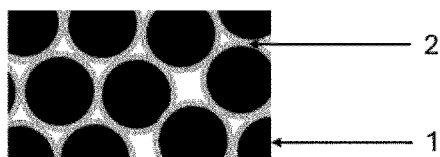


Figure 1

(57) Abstract: The present invention relates to a porous electrode for use in electrical energy storage or production devices, such as a lithium ion battery. Said porous electrode is a porous layer comprising at least an active electrode material P and an electronic conductive oxide material.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une électrode poreuse utilisable dans des dispositifs de stockage ou de production d'énergie électrique, tels qu'une batterie à ions de lithium. Cette électrode poreuse est une couche poreuse comprenant au moins un matériau actif d'électrode P et un matériau oxyde conducteur électronique.



WO 2025/003361 A1

**DESCRIPTION****Titre : PROCÉDE DE FABRICATION D'UNE ELECTRODE POREUSE, ET BATTERIE CONTENANT UNE TELLE ELECTRODE****5 Domaine technique de l'invention**

L'invention concerne les dispositifs de stockage ou de production d'énergie. Elle concerne plus précisément les électrodes utilisables dans des dispositifs de stockage ou de production d'énergie tels que des condensateurs, des cellules photovoltaïques ou des batteries à insertion d'ions, notamment des batteries à ions de lithium, à ions de sodium, à ions de potassium. L'invention s'applique aux électrodes négatives et aux électrodes positives. Elle porte sur des électrodes poreuses qui peuvent être imprégnées par une phase conductrice ionique tel qu'un électrolyte solide sans phase liquide ou un électrolyte liquide.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'une telle électrode poreuse qui met en œuvre des particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode et au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique, et les électrodes ainsi obtenues. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un dispositif de stockage ou de production d'énergie, notamment d'un procédé de fabrication d'une batterie à ions de lithium comprenant au moins une de ces électrodes, et les batteries ainsi obtenues.

**Etat de la technique**

Les batteries à ions de lithium présentent la meilleure densité d'énergie parmi les différentes technologies électrochimiques de stockage proposées sur le marché. Il existe différentes architectures et compositions chimiques d'électrodes permettant de réaliser ces batteries. Les procédés de fabrication des batteries à ions de lithium sont présentés dans de nombreux articles et brevets ; un état des lieux est donné dans l'ouvrage « *Advances in Lithium-Ion Batteries* » (ed. W. van Schalkwijk et B. Scrosati), paru en 2002 (Kluwer Academic / Plenum Publishers).

Il existe un besoin croissant en batteries rechargeables de très faible taille, capables d'être intégrées sur des cartes électroniques ; ces circuits électroniques peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, par exemple dans des cartes pour sécuriser des transactions, dans des étiquettes électroniques, dans des dispositifs médicaux implantables, dans divers systèmes micromécaniques.

Il existe également un besoin croissant en batteries rechargeables de grande capacité, notamment pour alimenter des dispositifs de transport (vélos électriques, scooter, motos

électriques, voitures électriques, véhicules utilitaires électriques) et pour le stockage d'énergie électrique, par exemple pour stocker l'électricité produite par des générateurs d'électricité intermittents (éoliennes, panneaux photovoltaïques) ou pour stabiliser un réseau électrique soumis à une offre et une demande très fluctuants.

5 Il existe également un besoin croissant en batteries rechargeables de taille intermédiaire, pour divers dispositifs autonomes et portables (par exemple les téléphones portables, les ordinateurs portables, l'outillage électroportatif, les appareils de cuisine à usage intermittent).

Dans toutes ces applications, la possibilité d'une recharge rapide de la batterie est une  
10 caractéristique très appréciée. De même, ces batteries ne doivent pas présenter un risque d'emballement thermique. Et enfin, il est souhaitable qu'elles puissent fonctionner dans une large plage de température.

Selon l'état de la technique, les électrodes des batteries à ions de lithium peuvent être  
15 fabriquées à l'aide de techniques de revêtement, notamment par enduction. Ces procédés permettent de déposer sur la surface d'un substrat, une encre constituée de particules de matériaux actifs se présentant sous la forme de poudre ; les particules constituant cette poudre présentent une taille moyenne des particules qui se situe typiquement entre 5  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$  de diamètre.

20 Ces techniques de dépôt, notamment par enduction, permettent de réaliser des couches d'une épaisseur comprise entre environ 20  $\mu\text{m}$  et environ 400  $\mu\text{m}$ . La puissance et l'énergie de la batterie peuvent être modulées en adaptant l'épaisseur et la porosité des couches, la taille des particules actives qui les constituent et par la présence de divers constituants au sein de la couche tels que des liants ou encore des matériaux conducteurs électroniques.  
25 Pour réaliser des microbatteries on souhaite avoir une épaisseur plus faible de chaque couche constitutive de la microbatterie.

Outre les problématiques liées à la formulation des encres pour obtenir une électrode performante à bas coût de fabrication, il faut garder à l'esprit que le rapport entre la densité d'énergie et la densité de puissance des électrodes peut être ajusté en fonction de la taille  
30 de particules de matériaux actifs, et indirectement de la surface spécifique des couches d'électrodes et de leur épaisseur. L'article de J. Newman (« *Optimization of Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of A Reaction-Zone Model* », J. Electrochem. Soc., 142 (1), p. 97-101 (1995)) démontre les effets respectifs des épaisseurs des électrodes et de leur porosité sur leur régime de décharge (puissance) et densité d'énergie.  
35 Des couches d'électrode mésoporeuses sans liant pour batteries à ions de lithium peuvent être déposées par électrophorèse ; cela est connu de WO 2019/215 407 (I-TEN). Elles

peuvent être imprégnées d'un électrolyte liquide, mais leur résistivité électrique demeure assez élevée.

Pour augmenter la faible conductivité électronique des électrodes, surtout lorsque ces électrodes sont de fortes épaisseurs ou réalisées à partir de matériaux actifs d'électrode  
5 peu conducteurs électroniques, une certaine quantité de matériau conducteur électronique, tel que du noir de carbone, est généralement ajoutée aux particules de matériau actif d'électrode. Idéalement, les particules de conducteur électronique devraient être disponibles en tout point de la surface de la particule de matériau actif d'électrode afin de  
10 permettre une insertion/désinsertion simultanée sur toute la surface des particules actives d'électrode, maximisant ainsi la densité de courant et minimisant la contrainte et l'échauffement locaux dus à un transport électrique inhomogène.

En pratique, il est très difficile de contrôler la disposition du noir de carbone au sein des électrodes. De plus, avec l'utilisation croissante de particules de matériau actif de taille de plus en plus faible, ces problèmes sont encore plus prépondérants. Une distribution non  
15 uniforme du noir de carbone dans l'électrode induit une polarisation beaucoup plus élevée de l'électrode, ce qui conduit à une augmentation de la résistance série de la batterie comprenant une telle électrode. Ces déséquilibres d'états de charge locaux seront d'autant plus prononcés que la densité de courant sera importante. Ces déséquilibres induisent par  
20 conséquent une perte de performance en cyclage, un risque de sécurité et une limitation de la puissance de la cellule batterie. Il en va de même lorsque les électrodes ont une porosité inhomogène, à-savoir distribuée en taille ; cette inhomogénéité contribue à rendre le mouillage des pores des électrodes plus difficile.

Dans ce contexte et afin de réduire la résistivité électrique des électrodes, la demanderesse a développé une électrode mésoporeuse comprenant une couche mésoporeuse d'au moins  
25 un matériau actif d'électrode présentant sur et à l'intérieur des pores de cette couche mésoporeuse, un revêtement carboné ; cela est connu de WO 2021/220 174 (I-TEN). La présence de ce revêtement conducteur électronique carboné sur l'électrode permet d'en diminuer sa résistivité électrique mais ne permet pas d'accroître significativement sa tenue en tension, en température et sa stabilité électrochimique. De plus, la réalisation d'un  
30 revêtement conducteur électronique carboné sur l'électrode est chère et difficile à mettre en œuvre.

Comme il existe un besoin croissant en batteries rechargeables de très faible taille, les électrodes doivent répondre à un cahier des charges de plus en plus drastique. Elles doivent avoir une stabilité chimique et électrochimique, une solidité et une résistance à la  
35 corrosion élevées de manière à conférer aux batteries les comprenant des performances en cyclage, une stabilité au stockage, une stabilité en température, et une fiabilité à long

terme élevées et combiner une forte densité d'énergie à une forte densité de puissance. La présente invention cherche à remédier au moins en partie aux inconvénients de l'art antérieur évoqués ci-dessus.

Plus précisément, le problème que la présente invention cherche à résoudre est de fournir un procédé de fabrication des électrodes poreuses ayant une conductivité électronique élevée, homogène et une densité de pores contrôlée qui soit simple, sûr, rapide, facile à mettre en œuvre, peu coûteux.

La présente invention vise également à proposer des électrodes poreuses sûres ayant une conductivité électronique élevée, une structure mécanique stable, une bonne stabilité thermique, surtout à haute température, une durée de vie importante, et ce quel que soit l'épaisseur de l'électrode,

Un autre but de l'invention est de proposer des électrodes pour des batteries capables de fonctionner à température élevée sans problème de fiabilité et sans risque d'incendie.

Un autre but de l'invention est de proposer des électrodes poreuses qui, en plus des caractéristiques précédentes, peuvent facilement être mouillées et imprégnées par un liquide ionique ou un polymère.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de fabrication d'un dispositif de stockage ou de production d'énergie tel qu'un condensateur, un supercondensateur, un supercondensateur hybride, une cellule photovoltaïque, une cellule photoélectrochimique, une batterie, notamment une batterie à ions de lithium, à ions de sodium ou encore à ions de potassium, comprenant une électrode poreuse selon l'invention.

Encore un autre but de l'invention est de proposer des dispositifs de stockage ou de production d'énergie tels que des batteries, notamment des batteries et microbatteries à ions de lithium, des condensateurs, des supercondensateurs, des supercondensateurs hybrides tels que le supercondensateur hybride à ions de lithium ci-après LiC (« Lithium-Ion Capacitor » en anglais), le supercondensateur hybride à ions de sodium ci-après SIHC (« sodium-ion hybrid capacitor » en anglais), le supercondensateur hybride à ions de potassium ci-après PIHC (« potassium-ion hybrid capacitors » en anglais), capables de stocker de fortes densités d'énergie, de restituer cette énergie avec de très fortes densités de puissance (notamment dans les condensateurs ou supercondensateurs), de résister à des températures élevées qui présente une excellente durée de vie en cyclage ainsi qu'une sécurité accrue.

## Objets de l'invention

Afin d'accroître les performances des électrodes utilisables dans des dispositifs de stockage ou de production d'énergie, notamment dans des batteries à ions de lithium conventionnelles, notamment en diminuant leur résistivité électrique tout en augmentant significativement leur tenue en tension, en température et leur stabilité électrochimique les inventeurs ont cherché à trouver une alternative au revêtement conducteur électronique carboné présenté dans la demande de WO 2021/220 174 (I-TEN).

Selon l'invention, le problème est résolu par une électrode pour batterie à ions de lithium, à ions de sodium ou à ions de potassium qui est totalement céramique, poreuse dépourvu de liants organiques, dont la porosité est comprise entre 25 % et 60% en volume. L'électrode selon l'invention est une couche poreuse, de préférence mésoporeuse, comprenant au moins un matériau actif d'électrode et un matériau oxyde conducteur électronique, dont la porosité est comprise entre 25 % et 60% en volume. Avantagusement, l'électrode selon l'invention comprend des zones de matériau actif d'électrode P revêtues au moins en partie par un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique dans tout le volume interne de l'électrode ainsi qu'en surface, de préférence l'électrode selon l'invention comprend des zones de matériau actif d'électrode P revêtues d'un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique dans tout le volume interne de l'électrode ainsi qu'en surface.

Cette couche poreuse, de préférence mésoporeuse, entièrement solide, sans composants organiques, est obtenue à partir de particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode et d'au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique. Les tailles des particules primaires peuvent être comprises entre quelques nanomètres et quelques micromètres.

Après transformation du précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique en matériau oxyde conducteur électronique, et frittage, on obtient une couche poreuse, de préférence mésoporeuse, ou une plaque, sans noir de carbone, ni liants organiques, dans lequel toutes les particules primaires sont soudées entre elles (par le phénomène de necking, connu par ailleurs) pour former un réseau continu mésoporeux. La couche poreuse, de préférence mésoporeuse, ainsi obtenue est entièrement solide et céramique. Il n'y a plus de risques de pertes de contact électrique entre les particules de matériaux actifs pendant le cyclage ce qui est de nature à améliorer les performances en cyclage de la batterie.

Les traitements thermiques réalisés à haute température pour fritter les particules entre elles permettent de sécher parfaitement l'électrode et d'éliminer toutes les traces d'eau ou de solvants ou d'autres additifs organiques (stabilisants, liants) adsorbées à la surface des particules de matériau actif. Le traitement thermique à haute température (frittage) peut être

précédé d'un traitement thermique à température plus basse (déliantage) pour sécher l'électrode posée ou déposée et pour éliminer les traces d'eau ou de solvants ou d'autres additifs organiques (stabilisants, liants) adsorbées à la surface des particules de matériau actif ; ce déliantage peut être effectué en atmosphère oxydante.

5 En fonction des temps et température de frittage, il est possible d'ajuster la porosité de l'électrode finale. En fonction des besoins en densité d'énergie, cette dernière peut être ajustée dans une plage comprise entre 25 % et 60% de porosité.

Dans tous les cas, la densité de puissance des électrodes ainsi obtenues reste extrêmement élevée du fait de la porosité, de préférence du fait de la mésoporosité. Par  
10 ailleurs, indépendamment de la taille des mésopores dans la matière active (sachant qu'après le frittage la notion de particule ne s'applique plus au matériau qui présente alors une structure tridimensionnelle avec un réseau de canaux et de mésopores), l'équilibrage dynamique de la cellule reste parfait, ce qui contribue à maximiser les densités puissance et durées de vie de la cellule batterie.

15 L'électrode selon l'invention présente une haute surface spécifique, qui réduit la résistance ionique de l'électrode. Cependant, pour que cette électrode délivre un maximum de puissance, encore faut-il qu'elle possède une très bonne conductivité électronique pour éviter les pertes ohmiques dans la batterie. Cette amélioration de la conductivité électronique de la cellule sera d'autant plus critique que l'épaisseur de l'électrode sera  
20 importante. Par ailleurs, cette conductivité électronique doit être parfaitement homogène dans toute l'électrode afin d'éviter d'avoir localement des zones plus résistives électriquement qui pourraient conduire à la formation d'un point chaud pendant le fonctionnement en puissance de la batterie.

Selon une caractéristique essentielle de la présente invention, l'électrode selon l'invention  
25 comprend au moins un matériau actif d'électrode et un matériau oxyde conducteur électronique, de préférence comprend des zones de matériau actif d'électrode P revêtues au moins en partie par un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique dans tout le volume interne de l'électrode ainsi qu'en surface, de préférence comprend des zones de matériau actif d'électrode P revêtues d'un revêtement d'un matériau oxyde conducteur  
30 électronique ainsi qu'en surface, plus préférentiellement en SnO<sub>2</sub>, en ZnO dopé par de l'aluminium (ZnO :Al, de préférence ayant un ratio molaire Zn : Al compris entre 1 : 0,015 et 1 : 0,05), en MoO<sub>3</sub>, en SrMoO<sub>3</sub>, en In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou en oxyde d'indium-étain, dans tout le volume interne de l'électrode, de manière parfaitement répartie. L'épaisseur du revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique dans tout le volume interne de  
35 l'électrode est avantageusement inférieure à 10 nm, de préférence inférieure à 7 nm, préférentiellement inférieure à 5 nm, plus préférentiellement comprise entre 5 nm et 3 nm

et encore plus préférentiellement inférieure à 3 nm. Ce matériau oxyde conducteur électronique peut être réalisé à partir d'au moins un précurseur dudit matériau oxyde conducteur électronique, notamment à partir d'au moins un précurseur liquide dudit matériau oxyde conducteur électronique. Cette épaisseur est mesurée par toute technique  
5 appropriée, notamment par microscopie électronique à transmission.

En effet, comme expliqué ci-dessus, le procédé selon l'invention, qui fait intervenir obligatoirement une étape de formation d'une couche à partir de particules primaires de matériau d'électrode (matière active) et d'au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique, fait que les particules se « soudent » naturellement entre elles  
10 pour générer, après consolidation tel qu'un recuit, une structure poreuse, rigide, tridimensionnelle, sans liant organique ; cette couche poreuse, de préférence mésoporeuse, est parfaitement bien adaptée à l'application d'un traitement de surface, par voie gazeuse ou liquide, ou d'une imprégnation qui rentre dans la profondeur de la structure poreuse ouverte de la couche.

15 Un premier objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une électrode poreuse, notamment pour dispositifs de stockage ou de production d'énergie électrique, ladite électrode étant une couche poreuse comprenant au moins un matériau actif d'électrode P et un matériau oxyde conducteur électronique, ladite électrode étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 25 % et 60% en volume, de préférence entre 25 %  
20 et 50 %, ledit procédé de fabrication étant caractérisé en ce que :

(a) on approvisionne au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique, une suspension colloïdale, une pâte ou une préparation comprenant des particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode P, et optionnellement un substrat sachant que ledit substrat peut être un substrat capable d'agir comme  
25 collecteur de courant électrique, ou être un substrat intermédiaire,

(b) on mélange ledit ou lesdits précurseur(s) d'un matériau oxyde conducteur électronique et ladite suspension colloïdale ou ladite pâte ou ladite préparation comprenant des particules primaires, d'au moins un matériau actif d'électrode P approvisionnés à l'étape (a), de manière à former une mixture,

30 (c) on forme une couche à partir de la mixture obtenue à l'issue de l'étape (b), par un procédé sélectionné dans le groupe formé par : l'électrophorèse, un procédé d'impression, de préférence l'impression par jet d'encre ou l'impression flexographique, un procédé d'enduction, de préférence à la racle, au rouleau, au rideau, par trempage-retrait, ou à travers une filière en forme de fente, ou on forme un extrudat à partir de la  
35 mixture obtenue à l'issue de l'étape (b) par extrusion,

- (d) on sèche ladite couche obtenue à l'étape (c), de manière à obtenir une couche séchée, le cas échéant, ladite couche séchée est séparée de son substrat intermédiaire après l'étape de séchage, et/ou on effectue un traitement thermique, de préférence sous atmosphère oxydante, de ladite couche séchée obtenue à la suite du séchage de
- 5 l'étape (d) ou dudit extrudat obtenu à l'issue de l'étape (c) ;
- (e) on réalise la transformation du ou des précurseur(s) d'un matériau oxyde conducteur électronique en matériau oxyde conducteur électronique,
- (f) on consolide ladite couche ou ledit extrudat obtenu(e) à l'issue de l'étape (e), par traitement thermique et/ou mécanique, de préférence par frittage, pour obtenir une
- 10 électrode poreuse, de préférence mésoporeuse,
- étant entendu que les étapes (d), (e) et (f), de préférence les étapes (e) et (f), peuvent être réalisées pendant une même étape de traitement thermique.
- Avantageusement, après l'étape (f) on imprègne les pores de ladite électrode poreuse, par un électrolyte. En fonction du type de batterie visée, l'électrolyte pourra comprendre soit un
- 15 sel de lithium, soit un sel de potassium ou un sel de sodium. L'électrolyte est de préférence une phase porteuse d'ions de lithium, d'ions de sodium ou d'ions de potassium sélectionnée dans le groupe formé par :
- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium, de sodium ou de potassium ;
  - 20 ○ un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique et d'au moins sel de lithium, de sodium ou de potassium ;
  - un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique et d'au moins un sel de lithium, de sodium ou de potassium ;
  - un polymère liquide ionique ;
  - 25 ○ un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'au moins un sel de lithium, de sodium ou de potassium ; et
  - un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la phase polymère, soit dans la structure poreuse de l'électrode poreuse,
- ou par un polymère conducteur ionique, de préférence choisi parmi le polyoxyde d'éthylène
- 30 (PEO), le polyacrylonitrile (PAN), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le poly(propylène carbonate) (PPC), le poly(éthylène carbonate) (PEC), le poly(vinyle carbonate) (PVC), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polypropylène glycol (PPG), poly(vinylidène fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP), le polydimethylsiloxane (PDMS), le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) et le poly(tri méthylène carbonate) (PTMC).
- 35 La phase porteuse d'ions de lithium peut comprendre un mélange de plusieurs liquides ioniques. Avantageusement, le liquide ionique peut être un cation de type 1-Ethyl-3-

methylimidazolium (appelé aussi EMI<sup>+</sup>) et/ou le n-propyl-n-méthylpyrrolidinium (appelé aussi PYR<sub>13</sub><sup>+</sup>) et/ou le n-butyl-n-méthylpyrrolidinium (appelé aussi PYR<sub>14</sub><sup>+</sup>), associés à des anions de type bis (trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI<sup>-</sup>) et/ou bis(fluorosulfonyl)imide (FSI<sup>-</sup>). Pour former un électrolyte, un sel de lithium tel que du LiTFSI peut être dissous dans le liquide ionique qui sert de solvant ou dans un solvant tel que la  $\gamma$ -butyrolactone. La  $\gamma$ -butyrolactone empêche la cristallisation des liquides ioniques induisant une plage de fonctionnement en température de ces derniers plus importante, notamment à basse température. La phase porteuse d'ions de sodium ou de potassium peut comprendre un mélange de plusieurs liquides ioniques. Le liquide ionique peut être tel que décrit ci-dessus.

5

10 Pour former un électrolyte, un sel de sodium tel que du NaTFSI peut être utilisé à la place du LiTFSI dans une batterie à ions de sodium, ou un sel de potassium tel que KTFSI peut être utilisé à la place du LiTFSI, dans une batterie à ions de potassium. La phase porteuse d'ions de lithium, de sodium ou de potassium peut comprendre un polymère liquide ionique, tel qu'un poly(1-vinyl-3-alkyl-imidazolium) ou encore un poly(1-vinyl-N-alkyl-pyrrolidinium).

15 A l'étape (c) la formation d'une couche peut se faire sur une ou sur les deux faces du substrat.

Avantageusement, lorsque ledit substrat est un substrat intermédiaire, on sépare ladite couche dudit substrat intermédiaire à l'étape (d) après le séchage de ladite couche, pour former, notamment après consolidation, une plaque poreuse.

20 Avantageusement, lorsque ledit substrat est un substrat intermédiaire, après l'étape (f), on approvisionne une feuille électriquement conductrice, recouverte sur au moins une face, respectivement sur ses deux faces, d'une couche mince de colle conductrice, puis on colle au moins une plaque poreuse sur une face, de préférence sur chacune des faces, de la feuille électriquement conductrice, de manière à obtenir une plaque ou couche poreuse, de

25 préférence mésoporeuse sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant. Dans la présente demande, les termes « couche poreuse » et « plaque poreuse » sont interchangeables.

De manière avantageuse, l'étape (b), est effectuée par mise en contact de la suspension colloïdale, de la pâte approvisionnée à l'étape (a) comprenant des particules primaires d'au

30 moins un matériau actif d'électrode P avec une phase liquide comportant au moins un précurseur dudit matériau oxyde conducteur électronique, et ladite transformation du ou des précurseur(s) d'un matériau oxyde conducteur électronique en matériau oxyde conducteur électronique lors de l'étape (e), est réalisée par traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante.

35 Avantageusement, ledit ou lesdits précurseur(s) du matériau oxyde conducteur électronique est choisi parmi des sels organiques contenant un ou plusieurs éléments

métalliques capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de former un oxyde conducteur électronique, et ladite transformation en matériau conducteur électronique est un traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante.

5 Ces sels organiques sont, de préférence, choisis parmi :

- un alcoolate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique,

10 - un nitrate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique,

- un oxalate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique, et

15 - un acétate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique, et/ou de préférence, l'élément métallique est choisi parmi l'étain, le zinc, l'indium, le gallium, le molybdène ou un mélange de deux ou trois ou quatre ou cinq de ces éléments.

20 L'élément métallique peut comprendre au moins un élément dopant.

Avantageusement, ladite couche poreuse obtenue à l'issue de l'étape (f) présente une surface spécifique comprise entre  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  et/ou une épaisseur comprise entre  $2 \text{ }\mu\text{m}$  et  $400 \text{ }\mu\text{m}$ , de préférence entre  $2 \text{ }\mu\text{m}$  et  $300 \text{ }\mu\text{m}$ , plus préférentiellement entre  $3 \text{ }\mu\text{m}$  et  $200 \text{ }\mu\text{m}$ .

25 Avantageusement, ladite électrode poreuse obtenue à l'issue de l'étape (f) présente une surface spécifique comprise entre  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  et/ou une épaisseur comprise entre  $2 \text{ }\mu\text{m}$  et  $20 \text{ }\mu\text{m}$  lorsque le substrat est un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique.

30 Avantageusement, ladite électrode poreuse obtenue à l'issue de l'étape (f) présente une surface spécifique comprise entre  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  et/ou une épaisseur comprise entre  $25 \text{ }\mu\text{m}$  et  $500 \text{ }\mu\text{m}$ , de préférence entre  $50 \text{ }\mu\text{m}$  et  $400 \text{ }\mu\text{m}$ , lorsque le substrat est un substrat intermédiaire.

35 Avantageusement, lorsque ladite suspension colloïdale ou pâte ou préparation approvisionnée à l'étape (a) comprend des additifs organiques, tels que des ligands, stabilisants, liants ou solvants organiques résiduels, on effectue le traitement thermique de

l'étape (d), de préférence sous atmosphère oxydante, de ladite couche séchée ou dudit extrudat obtenu à l'issue de l'étape (c) selon l'invention, ou de ladite plaque poreuse selon l'invention, étant entendu que ce traitement thermique et les étapes (d), (e) et (f), de préférence les étapes (e) et (f), peuvent être réalisées pendant une même étape de traitement thermique.

Avantageusement, ledit matériau actif d'électrode P est un matériau actif d'électrode PC sélectionné dans le groupe (A) formé par :

- les oxydes  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  avec  $0 < x < 0,15$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$  où X est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, autres terres rares tels que Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, et où  $0 < x < 0,1$ ,  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  avec M = Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg ou un mélange de ces composés et où  $0 < x < 0,4$ ,  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  avec  $0 \leq x < 0,15$ ,  $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$  avec  $x+y+z = 10$  ;
- $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$  où  $0.6 \leq y \leq 0.85$ ;  $0 \leq x+y \leq 2$ ; et M est choisi parmi Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, and Sb ou un mélange de ces éléments ;  $\text{Li}_{1.20}\text{Nb}_{0.20}\text{Mn}_{0.60}\text{O}_2$  ;
- $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_y\text{Me}_z\text{A}_p\text{O}_2$  où Me est au moins un métal de transition choisi parmi : Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, et où  $0.6 < x < 1$ ;  $0 < y < 0.5$ ;  $0.25 \leq z < 1$ ; avec  $A \neq \text{Me}$  et  $A \neq \text{Nb}$ , et  $0 \leq p \leq 0.2$  ;
- $\text{Li}_x\text{Nb}_{y-a}\text{N}_a\text{M}_{z-b}\text{P}_b\text{O}_{2-c}\text{F}_c$  où  $1.2 < x \leq 1.75$ ;  $0 \leq y < 0.55$ ;  $0.1 < z < 1$ ;  $0 \leq a < 0.5$ ;  $0 \leq b < 1$ ;  $0 \leq c < 0.8$ ; et où M, N, et P sont chacun au moins un des éléments choisi dans le groupe constitué par Ti, Ta, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Y, Mo, Ru, Rh, Ce et Sb ;
- $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$  ;  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$  ;  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_2$  ;  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.27}\text{O}_2$  ;  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.43}\text{Co}_{0.27}\text{O}_2$  ;  $\text{Li}_{1.4}\text{Nb}_{0.2}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$  ;
- $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_y$  où  $0.00 \leq x \leq 1.52$ ;  $1.07 \leq y < 2.4$  ;  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  ;
- $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  où  $0 \leq x$  et  $y \leq 0.5$  ;  $\text{LiNi}_x\text{Ce}_z\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  où  $0 \leq x$  et  $y \leq 0.5$  et  $0 \leq z$  ;
- les phosphates  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$  avec M = Fe, Co, Ni ou un mélange de ces différents éléments,  $\text{LiMPO}_4\text{F}$  avec M = V, Fe, T ou un mélange de ces différents éléments; les phosphates de formule  $\text{LiMM}'\text{PO}_4$ , avec M et M' (M  $\neq$  M') sélectionnés parmi Fe, Mn, Ni, Co, V tels que le  $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$  et où  $0 < x < 1$  ;
- $\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{OF}$  ;  $\text{FeF}_3$  ;  $\text{LiMSO}_4\text{F}$  avec M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Mg ;

- o les oxysulfures de titane ( $\text{TiO}_y\text{S}_z$  avec  $z=2-y$  et  $0,3 \leq y \leq 1$ ), les oxysulfures de tungstène ( $\text{WO}_y\text{S}_z$  avec  $0,6 < y < 3$  et  $0,1 < z < 2$ ),  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuS}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  avec  $0 < x \leq 2$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$  avec  $0 < x \leq 1,7$ ,  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  avec  $0 < x \leq 1$ , les oxysulfures de titane et de lithium  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  avec  $z=2-y$ ,  $0,3 \leq y \leq 1$  et  $0 < x \leq 1$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$  avec  $z=2-y$ ,  $0,3 \leq y \leq 1$  et  $0 < x \leq 1$ ,  $\text{Li}_x\text{CuS}$  avec  $0 < x \leq 1$ ,  $\text{Li}_x\text{CuS}_2$  avec  $0 < x \leq 1$ ;

ou dans le groupe (B) formé par:

- les oxydes de métaux de transition :
  - o  $\text{Na}_x\text{MO}_{2+z}$  avec M choisi parmi Mg, Ca, Li, Mn, Ni, Co, Cr, Sc, Te avec  $z \leq 0,3$  et  $0 < x \leq 1$ , de préférence  $0 < x < 0,44$  or  $0,44 \leq x \leq 0,67$  or  $0,67 < x \leq 1$  ;
  - o  $\text{Na}_x\text{M}_u\text{M}'_{v/2}\text{O}_{2+z}$  avec  $u + v = 2$  et M, M' choisis parmi Mg, Ca, Li, Mn, Ni, Co, Cr, Sc, Te avec  $z \leq 0,3$  et  $0 < x \leq 1$ , de préférence  $0 < x < 0,44$  ou  $0,44 \leq x \leq 0,67$  ou  $0,67 < x \leq 1$  ;
  - o  $\text{Na}_x\text{M}_u\text{M}'_{v/3}\text{M}''_{w/3}\text{O}_{2+z}$  avec  $u + v + w = 3$  et M, M', M'' choisis parmi Mg, Ca, Li, Mn, Ni, Co, Cr, Sc, Te avec  $z \leq 0,3$  et  $0 < x \leq 1$ , de préférence  $0 < x < 0,44$  ou  $0,44 \leq x \leq 0,67$  ou  $0,67 < x \leq 1$  ;
  - o  $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_{0,1}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_2$  avec  $0,67 \leq x \leq 1,0$ ;  $0,5 \leq y \leq 0,7$  et  $0,1 \leq z \leq 0,3$  ;
- le bleu de prusse (prussian blue) et/ou les analogues de bleu de prusse connu(s) sous le sigle PBA de l'anglais « prussian blue analogs » :
  - o  $\text{Na}_x\text{M}^1[\text{M}^{2'}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^1$  étant un métal de transition ou un alliage de métaux de transition,  $\text{M}^{2'}$  étant un métal de transition, le métal de transition et l'alliage de métaux de transition étant choisis parmi le Fe, Ni, Co et Mn, avec  $0 \leq x \leq 2$ ;  $y \leq 1$  et  $0 \leq n \leq 12$  ;
- les composés polyanioniques :
  - o  $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou Sc et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou W, tel que  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ;
  - o  $\text{Na}_x\text{M}_3(\text{XO}_4)_2(\text{X}_2\text{O}_7)$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou Sc et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou W ;
  - o  $\text{Na}_x\text{M}(\text{X}_2\text{O}_7)$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou Sc et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou W ;
  - o  $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_2\text{F}_3$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou Sc et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou W ;
  - o  $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou Sc et  $0,07 \leq y \leq 0,12$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou W ;

- $\text{Na}_x\text{M}_2\text{O}_2(\text{XO}_4)_2\text{F}$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;
  - $\text{Na}_x\text{MXO}_4$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;
- 5 ou dans le groupe (C) formé par :
- les oxydes de métaux de transition :
    - $\text{K}_x\text{MO}_{2+z}$  avec  $\text{M}$  choisi parmi  $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Te}$  avec  $z \leq 0.3$  et  $0 < x \leq 1$ , de préférence  $0 < x < 0.44$  or  $0.44 \leq x \leq 0.67$  or  $0.67 < x \leq 1$  ;
    - 10 ○  $\text{K}_x\text{M}_u\text{M}'_{v/2}\text{O}_{2+z}$  avec  $u + v = 2$  et  $\text{M}, \text{M}'$  choisis parmi  $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Te}$  avec  $z \leq 0.3$  et  $0 < x \leq 1$ , de préférence  $0 < x < 0.44$  ou  $0.44 \leq x \leq 0.67$  ou  $0.67 < x \leq 1$  ;
    - $\text{K}_x\text{M}_u\text{M}'_{v/3}\text{M}''_{w/3}\text{O}_{2+z}$  avec  $u + v + w = 3$  et  $\text{M}, \text{M}', \text{M}''$  choisis parmi  $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Te}$  avec  $z \leq 0.3$  et  $0 < x \leq 1$ , de préférence  $0 < x < 0.44$  ou  $0.44 \leq x \leq 0.67$  ou  $0.67 < x \leq 1$  ;
    - 15 ○  $\text{K}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$  avec  $0.67 \leq x \leq 1.0$ ;  $0.5 \leq y \leq 0.7$  et  $0.1 \leq z \leq 0.3$  ;
  - le bleu de prusse (prussian blue) et/ou les analogues de bleu de prusse connu(s) sous le sigle PBA de l'anglais « prussian blue analogs » :
    - $\text{K}_x\text{M}^1[\text{M}^{2'}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^1$  étant un métal de transition ou un alliage de métaux de transition,  $\text{M}^{2'}$  étant un métal de transition, le métal de transition et l'alliage de métaux de transition étant choisis parmi le  $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$  et  $\text{Mn}$ , , avec  $0 \leq x \leq 2$ ;  $y \leq 1$  et  $0 \leq n \leq 12$  ;
    - 20
  - les composés polyanioniques :
    - $\text{K}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ , tel que  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ;
    - 25 ○  $\text{K}_x\text{M}_3(\text{XO}_4)_2(\text{X}_2\text{O}_7)$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;
    - $\text{K}_x\text{M}(\text{X}_2\text{O}_7)$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;
    - 30 ○  $\text{K}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_2\text{F}_3$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;
    - $\text{K}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $0,07 \leq y \leq 0,12$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;
    - $\text{K}_x\text{M}_2\text{O}_2(\text{XO}_4)_2\text{F}$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;
    - 35

- $K_xMXO_4$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $M = V, Fe, Cr, Mn, Co, Ni$  ou  $Sc$  et  $X = P, S, As, Si, Mo$  ou  $W$ .

De manière avantageuse, ledit matériau actif d'électrode PC précité est utilisé pour  
5 fabriquer une cathode.

Avantageusement, ledit matériau actif d'électrode P est un matériau actif d'électrode PA sélectionné dans le groupe (D) formé par :

- $Li_4Ti_5O_{12}$ ,  $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12}$  avec  $M = V, Zr, Hf, Nb, Ta$  et  $0 \leq x \leq 0,25$  ;
- 10 ○ les oxydes de niobium et les oxydes mixtes de niobium avec le titane, le germanium, le cérium ou le tungstène, et de préférence dans le groupe formé par :
  - $Nb_2O_{5\pm\delta}$ ,  $Nb_{12}WO_{33\pm\delta}$ ,  $Nb_{14}W_3O_{44\pm\delta}$ ,  $Nb_{18}W_{16}O_{93\pm\delta}$ ,  $Nb_{16}W_5O_{55\pm\delta}$  avec  $0 \leq \delta \leq 2$ ,  $LiNbO_3$ ,
  - $TiNb_2O_{7\pm\delta}$ ,  $Li_wTiNb_2O_7$  avec  $w \geq 0$ ,  $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7\pm\delta}$  ou  $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7\pm\delta}$  dans lesquels  $M^1$  et  $M^2$  sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de  $Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs$  et  $Sn$ ,  $M^1$  et  $M^2$  pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre, et dans lequel  $0 \leq w \leq 5$  et  $0 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y \leq 2$  et  $0 \leq \delta \leq 0,3$  ;
  - 15 ○  $La_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_7$  où  $0 < x < 0.5$  ;
  - $M_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_{7\pm\delta}$ 
    - dans lequel  $M$  est un élément dont le degré d'oxydation est +III, plus particulièrement  $M$  est au moins un des éléments choisi dans le groupe constitué de  $Fe, Ga, Mo, Al, B$ , et où  $0 < x \leq 0.20$  et  $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$  ;
    - 20 ○  $Ga_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$  ;  $Fe_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$  ;
  - $M_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29\pm\delta}$ 
    - dans lequel  $M$  est un élément dont le degré d'oxydation est +III, plus particulièrement  $M$  est au moins un des éléments choisi dans le groupe constitué de  $Fe, Ga, Mo, Al, B$ , et où  $0 < x \leq 0.40$  et  $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$  ;
  - 25 ○  $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$  ou  $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$  dans lesquels
    - $M^1$  et  $M^2$  sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de  $Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs$  et  $Sn$ ,
    - $M^1$  et  $M^2$  pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
    - 30 ○  $M^3$  est au moins un halogène,
  - 35

- et dans lesquels  $0 \leq w \leq 5$  et  $0 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y \leq 2$  et  $z \leq 0,3$  ;
- $\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$  ou  $\text{Li}_w\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$  dans lesquels  $\text{M}^3$  est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci, avec  $0 \leq w \leq 5$  et  $0 < z \leq 0,3$  ;
- 5 ○  $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7\pm z}$ ,  $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7\pm z}$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7\pm z}$ ,  $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7\pm z}$  dans lesquels
  - $\text{M}^1$  est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn ;
- 10 ○  $0 \leq w \leq 5$  et  $0 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y \leq 2$  et  $z \leq 0,3$  ;
- $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$ ,  $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$ ,  $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$ , dans lesquels
  - $\text{M}^1$  et  $\text{M}^2$  sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
  - $\text{M}^1$  et  $\text{M}^2$  pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
  - et dans lesquels  $0 \leq w \leq 5$  et  $0 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y \leq 2$  et  $z \leq 0,3$  ;
- 15 ○  $\text{TiO}_2$  ;  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  avec  $x < 2$  et  $0 < y < 0,2$  ;
- LiSiTON, les oxynitrures à base d'étain et de silicium, et plus particulièrement la formulation  $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,20}\text{N}_{1,72}$  et leurs formes lithiées ;
- 20 ○ les nitrures et oxynitrures de type  $\text{MO}_x\text{N}_y$  où M est au moins un élément choisi parmi Ge, Si, Sn, Zn, Co, Ni, Cu, Fe ou un mélange d'un ou plusieurs de ces éléments, et où  $x \geq 0$  et  $y \geq 0,3$  ;
- $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  avec M est au moins un élément choisi parmi Cu, Ni, Co ou un mélange d'un ou plusieurs de ces éléments et  $0 \leq x \leq 1$  ;
- 25 ○  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  avec M étant du cobalt (Co) et  $0 \leq x \leq 0,5$  ;  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  avec M étant du nickel (Ni) et  $0 \leq x \leq 0,6$  ;  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  avec M étant du cuivre (Cu) et  $0 \leq x \leq 0,3$  ;
- le phosphate de fer lithié (de formule typique  $\text{LiFePO}_4$ ) ;
- les oxynitrures mixtes de silicium et étain, de formule typique  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$  avec  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $a+b \leq 2$ ,  $0 < y \leq 4$ ,  $0 < z \leq 3$ , appelés aussi SiTON, et en particulier le  $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$  ; ainsi que les oxynitrures-carbures de formule typique  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$  avec  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $a+b \leq 2$ ,  $0 < c < 10$ ,  $0 < y < 24$ ,  $0 < z < 17$  ;
- 30 ○ les nitrures de type  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , en particulier avec  $x=3$  et  $y=4$  ;  $\text{Sn}_x\text{N}_y$ , en particulier avec  $x=3$  et  $y=4$ ,  $\text{Zn}_x\text{N}_y$ , en particulier avec  $x=3$  et  $y=2$  ;  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  avec  $0 \leq x \leq 0,5$  pour  $\text{M}=\text{Co}$ ,  $0 \leq x \leq 0,6$  pour  $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $0 \leq x \leq 0,3$  pour  $\text{M}=\text{Cu}$  ;  $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$  avec  $\text{M}=\text{Co}$  ou  $\text{Fe}$  et  $0 \leq x \leq 3$ .
- 35

- les oxydes  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ ,  $\text{SnSiO}_3$ ,  $\text{Li}_x\text{SiO}_y$  avec  $x \geq 0$  et  $2 > y > 0$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$  et  $\text{TiO}_2$ ,
- Si, Sn,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , SiN, SnN et leurs mélanges,
- les oxydes composites  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  comprenant entre 0% et 10% massique de carbone, de préférence le carbone étant choisi parmi le graphène et les nanotubes de carbone ;

ou dans le groupe (E) formé par :

- les alliages à base de Si, Ge, Sn, Sb, Bi ou P et les alliages de ces différents composés
- les MXenes. Les MXenes constituent une classe de matériaux 2D de stoechiométrie de type  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$  avec M un métal de transition, de préférence choisi parmi Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W et X est choisi parmi C et/ou N et T une terminaison de surface choisie parmi F, Cl, I, Br, O, S, Se, Te, OH,  $\text{NH}_2$ ,  $1 \leq n \leq 4$
- les matériaux à anode à conversion tels que
  - les oxydes de type  $\text{G}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{G}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{GTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , G étant Na ou K
  - les oxydes, sulfures, séléniures, phosphore des éléments suivants ou de leurs alliages : Si, Ge, Sn, Sb, Bi.

De manière avantageuse, ledit matériau actif d'électrode PA précité est utilisé pour fabriquer une anode.

Un autre objet de l'invention est une électrode poreuse susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention. L'électrode poreuse selon l'invention comprend au moins un matériau actif d'électrode P et un matériau oxyde conducteur électronique, est exempte de liant, et présente une porosité comprise entre 25 % et 60% en volume, de préférence entre 25 % et 50 %.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique, de préférence sélectionné dans le groupe formé par : les condensateurs, les supercondensateurs, les supercondensateurs hybrides tels que les supercondensateurs hybrides à ions de lithium, les supercondensateurs hybrides à ions de sodium, les supercondensateurs hybrides à ions de potassium, les cellules photovoltaïques, les cellules photoélectrochimiques et les batteries telles que les batteries à ions de lithium, les batteries à ions de sodium, les batteries à ions de potassium, mettant

en œuvre le procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'invention ou mettant en œuvre une électrode poreuse selon l'invention.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique, tel qu'une batterie, un condensateur, un  
5 supercondensateur, un supercondensateur hybride tel qu'un supercondensateur hybride à ions de lithium, un supercondensateur hybride à ions de sodium, un supercondensateur hybride à ions de potassium, une cellule photoélectrochimique, une cellule photovoltaïque, et notamment un procédé de fabrication d'une batterie à ions de lithium, à ions de sodium, ou à ions de potassium mettant en œuvre le procédé de fabrication d'une électrode poreuse  
10 selon l'invention, notamment en utilisant, comme matériau actif d'électrode P, un matériau actif d'électrode PC pour fabriquer une cathode, et/ou en utilisant un matériau actif d'électrode PA pour fabriquer une anode.

Avantageusement, lorsque le dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique est un supercondensateur hybride à ions de lithium ou une batterie à ions de lithium, le  
15 procédé de fabrication de la cathode met en œuvre le matériau actif d'électrode PC choisi dans le groupe (A) ou le procédé de fabrication de l'anode met en œuvre le matériau actif d'électrode PA choisi dans le groupe (D).

Avantageusement, lorsque le dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique est un supercondensateur hybride à ions de sodium ou une batterie à ions de sodium, le  
20 procédé de fabrication de la cathode met en œuvre le matériau actif d'électrode PC choisi dans le groupe (B) ou le procédé de fabrication de l'anode met en œuvre le matériau actif d'électrode PA choisi dans le groupe (E) (le cas échéant, G étant Na).

Avantageusement, lorsque le dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique est un supercondensateur hybride à ions de potassium ou une batterie à ions de potassium,  
25 le procédé de fabrication de la cathode met en œuvre le matériau actif d'électrode PC choisi dans le groupe (C) ou le procédé de fabrication de l'anode met en œuvre le matériau actif d'électrode PA choisi dans le groupe (E) (le cas échéant, G étant K).

Avantageusement, dans le procédé de fabrication d'une batterie à ions de lithium, on met  
30 en œuvre le procédé de fabrication d'une électrode poreuse pour fabriquer une cathode avec le matériau actif d'électrode PC choisi dans le groupe (A) ou on met en œuvre le procédé pour fabriquer une anode avec le matériau actif d'électrode PA choisi dans le groupe (D).

35 En particulier, ce procédé se prête bien à la fabrication de batteries, et d'une manière générale, la batterie selon l'invention peut être conçue et dimensionnée comme composant

monté en surface (une technologie abrégée couramment « SMT », Surface-Mount Technology), de manière à être compatible avec les procédés de fabrication de la microélectronique, notamment avec les procédés robotisés de garnissage de cartes électroniques connus sous le terme « pick and place ».

5 Avantageusement, ladite électrode poreuse est imprégnée par un électrolyte, de préférence par une phase porteuse d'ions de lithium, d'ions de sodium ou d'ions de potassium sélectionnée dans le groupe formé par :

- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium, de sodium ou de potassium ;
- 10 ○ un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique et d'au moins sel de lithium, de sodium ou de potassium ;
- un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique et d'au moins un sel de lithium, de sodium ou de potassium ;
- un polymère liquide ionique ;
- 15 ○ un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'au moins un sel de lithium, de sodium ou de potassium ; et
- un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la phase polymère, soit dans la structure poreuse,

ou par un polymère conducteur ionique de préférence choisi parmi le polyoxyde d'éthylène (PEO), le polyacrylonitrile (PAN), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le poly(propylène carbonate) (PPC), le poly(éthylène carbonate) (PEC), le poly(vinyle carbonate) (PVC), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polypropylène glycol (PPG), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP), le polydimethylsiloxane (PDMS), le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) et le poly(tri méthylène carbonate) (PTMC).

25

Un autre objet de l'invention est un dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention, de préférence une batterie, préférentiellement une batterie à ions de lithium, à ions de sodium ou à ions de potassium susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention.

30 Avantageusement, le dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique selon l'invention est un condensateur, un supercondensateur, un supercondensateur hybride tel qu'un supercondensateur hybride à ions de lithium, un supercondensateur hybride à ions de sodium, un supercondensateur hybride à ions de potassium, une cellule photovoltaïque, une cellule photoélectrochimique, ou une batterie telle qu'une batterie à ions de lithium, une  
35 batterie à ions de sodium ou une batterie à ions de potassium.

Avantageusement, lorsque le dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique est un supercondensateur hybride à ions de lithium ou une batterie à ions de lithium, le matériau actif d'électrode P est choisi dans le groupe (A) pour le matériau actif de cathode et/ou dans le groupe (D) pour le matériau actif d'anode.

5 Avantageusement, lorsque le dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique est un supercondensateur hybride à ions de sodium ou une batterie à ions de sodium, le matériau actif d'électrode P est choisi dans le groupe (B) pour le matériau actif de cathode et/ou dans le groupe (E) pour le matériau actif d'anode (le cas échéant, G étant Na).

Avantageusement, lorsque le dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique  
10 est un supercondensateur hybride à ions de potassium ou une batterie à ions de potassium, le matériau actif d'électrode P est choisi dans le groupe (C) pour le matériau actif de cathode et/ou dans le groupe (E) pour le matériau actif d'anode (le cas échéant, G étant K).

Le procédé selon l'invention se prête particulièrement bien à la réalisation d'électrode  
15 poreuse d'une épaisseur supérieure à 1  $\mu\text{m}$  voire supérieure à 3  $\mu\text{m}$ , tout en assurant une faible résistance série de la batterie.

Un autre objet de l'invention est un dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique, tel qu'une batterie, un condensateur, un supercondensateur, une cellule photovoltaïque, cellule photoélectrochimique, comprenant une électrode poreuse selon  
20 l'invention ou susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention.

## Description détaillée de l'invention

### 1. Définitions

La présente invention concerne une électrode poreuse dont la surface accessible, i.e la  
25 surface externe de l'électrode ainsi que l'intérieur des pores accessibles de l'électrode, est revêtue d'un matériau oxyde conducteur électronique. Le terme « oxyde conducteur électronique » comprend les oxydes conducteurs électroniques et les oxydes semi-conducteurs électroniques.

Dans le cadre du présent document, la taille d'une particule est définie par sa plus grande  
30 dimension. Par « nanoparticule », on entend toute particule ou objet de taille nanométrique présentant au moins une de ses dimensions inférieure ou égale à 400 nm.

Par « liquide ionique » on entend tout sel liquide, apte à transporter de l'électricité, se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C. Certains de ces sels restent liquides à température ambiante et ne se solidifient pas,  
35 même à très basse température. De tels sels sont appelés « liquides ioniques à température ambiante ».

Par « électrolyte » on entend toute substance conductrice ionique en raison de la présence d'ions mobiles ; il peut être solide sans phase liquide ou liquide. Ces ions sont de préférence  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ . Un électrolyte liquide peut être sous forme de gel. Pour séparer galvaniquement les électrodes, les électrolytes sont isolants électroniques.

5 Par matériaux « mésoporeux », on entend tout solide qui présente au sein de sa structure des pores dites « mésopores » possédant une taille intermédiaire entre celle des micropores (largeur inférieure à 2 nm) et celle des macropores (largeur supérieure à 50 nm), à savoir une taille comprise entre 2 nm et 50 nm. Cette terminologie correspond à celle adoptée par IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), qui fait référence  
10 pour l'homme du métier. On n'utilise donc ici pas le terme « nanopore », même si les mésopores telles que définies ci-dessus présentent des dimensions nanométriques au sens de la définition des nanoparticules, sachant les pores de taille inférieure à celle des mésopores sont appelées par l'homme du métier des « micropores ».

Une présentation des concepts de porosité (et de la terminologie qui vient d'être exposée  
15 ci-dessus) est donnée dans l'article « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux » par F. Rouquerol et al., parue dans la collection « Techniques de l'Ingénieur », traité Analyse et Caractérisation, fascicule P 1050 ; cet article décrit également les techniques de caractérisation de la porosité, notamment la méthode BET.

Au sens de la présente invention, on entend par « couche poreuse » une couche qui  
20 présente des pores. On entend par « couche mésoporeuse » une couche qui présente des mésopores. Dans ces couches, les pores et les mésopores contribuent de manière significative au volume poreux total ; cet état de fait est traduit par l'expression « Couche poreuse / mésoporeuse de porosité supérieure à X % en volume » utilisée dans la présente description.

25 Le terme « agrégat » signifie, selon les définitions de l'IUPAC un assemblage faiblement lié de particules primaires. En l'occurrence, ces particules primaires sont des particules présentant un diamètre qui peut être déterminé par microscopie électronique à transmission. Un agrégat de nanoparticules primaires agrégées peut normalement être détruit (i.e. réduit à des particules primaires) en suspension dans une phase liquide sous  
30 l'effet d'ultrasons, selon une technique connue de l'homme du métier.

Le terme « agglomérat » signifie, selon les définitions de l'IUPAC un assemblage fortement lié de particules primaires ou d'agrégats.

## 2. Préparation des suspensions de particules primaires

35 Les électrodes poreuses selon l'invention sont élaborées à partir d'une suspension colloïdale de particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode P, d'une pâte

comprenant des particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode P ou d'une préparation comprenant des particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode P. On entend par préparation au sens de l'invention, un mélange comprenant des particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode P, et optionnellement au moins un additif  
5 tel qu'un liant ou un plastifiant. Cette préparation peut être sous forme de poudres, sous forme pâteuse ou d'une suspension colloïdale.

Dans un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention les particules sont préparées directement à leur taille primaire par précipitation, synthèse Pechini, pulvérisation pyrolytique, synthèse hydrothermale ou solvothermale. ; La synthèse hydrothermale ou  
10 solvothermale permet d'obtenir des particules, de préférence des nanoparticules avec une distribution de taille très étroite, appelées « particules monodisperses ». La taille de ces poudres / particules non agrégées ou non agglomérées est appelée la taille primaire.

Des particules primaires de diamètre primaire moyen  $D_{50}$  compris entre 400 nm et 10  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 700 nm et 3  $\mu\text{m}$ , plus préférentiellement entre 800 nm et 1  $\mu\text{m}$  peuvent  
15 être utilisées dans le procédé selon l'invention. Ce sont des particules faciles à produire et à utiliser. Elles peuvent avantageusement être employées sous forme de poudres, de préférence broyées ou attritées afin de réduire la distribution des tailles des particules. Elles peuvent aussi être utilisées sous forme de suspension ou de pâte.

Des particules primaires de diamètre primaire moyen  $D_{50}$  compris entre 2 nm et 400 nm, de  
20 préférence, entre 5 nm et 300 nm, plus préférentiellement entre 10 nm et 250 nm peuvent être utilisées, notamment sous forme de suspension ou de pâte. L'emploi de telles particules primaires de diamètre primaire moyen  $D_{50}$  compris entre 2 nm et 400 nm, de préférence entre 5 nm et 300 nm, plus préférentiellement entre 10 nm et 250 nm favorise  
25 à conduction électronique et ionique, grâce au phénomène de « necking » et permet avantageusement de réduire la température des traitements thermiques, notamment la température de consolidation (frittage) des couches selon l'invention.

Des additifs tels que des liants peuvent aussi être ajoutés dans la préparation, la pâte ou la suspension de particules pour faciliter la réalisation de dépôts, de bandes à cru ou  
30 d'extrudats, notamment de dépôts épais sans fissures.

Sur ces particules primaires, de préférence monodisperses, d'au moins un matériau actif d'électrode P, on forme par tout moyen approprié une couche d'au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique.

3. Mixture comprenant au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique et une suspension colloïdale ou pâte comprenant des particules primaires, d'au moins un matériau actif d'électrode P - Formation d'une couche d'au moins un  
5 précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique sur les particules primaires, d'au moins un matériau actif d'électrode P.

De manière très avantageuse, la couche de matériau oxyde conducteur électronique peut être obtenue de différentes manière et par tout moyen approprié, notamment par mise en  
10 contact de la suspension colloïdale, de la pâte ou de la préparation comprenant des particules primaires, d'au moins un matériau actif d'électrode P avec une phase liquide comportant au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique suivie de la transformation dudit ou desdits précurseur(s) d'un matériau conducteur électronique en matériau conducteur électronique.

15 Plus généralement, avec les techniques de réalisation du revêtement d'au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique indiquées ici, on ne recouvre que les surfaces accessibles des particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode P.

La formation d'une couche d'au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur  
20 électronique sur les particules primaires de la suspension, pâte ou préparation est avantageusement réalisée en présence d'agents complexants, tels que la polyvinylpyrrolidone (PVP) de manière à faciliter la complexation du ou des précurseur(s) en surface des particules primaires.

Ce procédé est simple, rapide et facile à mettre en œuvre. Avantageusement, ledit ou  
25 lesdits précurseur(s) du matériau conducteur électronique est choisi parmi des sels organiques contenant un ou plusieurs éléments métalliques capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique. L'oxyde conducteur électronique peut éventuellement comprendre au moins un élément dopant. Ces éléments métalliques,  
30 de préférence ces cations métalliques, peuvent avantageusement être choisis parmi l'étain, le zinc, l'indium, le gallium, le molybdène ou un mélange de deux ou trois ou quatre ou cinq de ces éléments. Les sels organiques sont de préférence choisis parmi :

- un alcoolate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel  
35 qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique,

- un nitrate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique,
- un oxalate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique, et
- un acétate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique.

10

Pour obtenir une couche d'un matériau conducteur électronique, de préférence d'un matériau oxyde conducteur électronique, à partir d'un alcoolate, d'un nitrate, d'un oxalate ou d'un acétate, sur des particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode P, la suspension colloïdale, la pâte ou la préparation comprenant lesdites particules primaires peut être mise en contact avec une solution riche en précurseur du matériau conducteur électronique souhaité.

15

C'est le mélange de cette suspension colloïdale, pâte ou préparation comprenant des particules primaires d'un matériau actif d'électrode P et d'au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique, qui est ensuite utilisée pour la fabrication d'une couche poreuse séchée ou d'un extrudat, et d'une électrode selon l'invention. Le mélange de cette suspension colloïdale, pâte ou préparation comprenant des particules primaires d'un matériau actif d'électrode P et d'au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique est appelé ci-après « mixture selon l'invention ». De manière avantageuse, la mixture selon l'invention se présente sous une forme d'une suspension colloïdale, d'une pâte (encre) ou d'une préparation.

20

25

#### 4. Fabrication d'une couche poreuse

L'électrode selon l'invention peut être fabriquée de plusieurs manières. Un premier procédé de fabrication d'une électrode selon l'invention comporte l'application d'une mixture comprenant le ou les précurseur(s) d'un matériau oxyde conducteur électronique et la suspension colloïdale, pâte comprenant des particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode P, sur un substrat pour former une couche, puis le séchage de ladite couche afin d'obtenir une couche poreuse. Cette séquence comprenant l'application de cette mixture sur un substrat pour former une couche et son séchage peut être répétée plusieurs fois afin d'augmenter l'épaisseur de la couche poreuse. L'épaisseur finale de cette

30

35

couche poreuse, est avantageusement inférieure ou égale à 5 mm, de préférence inférieure ou égale à 1 mm, préférentiellement comprise entre environ 1  $\mu\text{m}$  et environ 500  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de cette couche poreuse est avantageusement inférieure à 500  $\mu\text{m}$ , de préférence, comprise entre environ 2  $\mu\text{m}$  et environ 400  $\mu\text{m}$ , préférentiellement entre 2  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$ , plus préférentiellement entre 3  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ . D'une manière générale, la mixture selon l'invention sous forme d'une suspension colloïdale ou pâte est déposée sur un substrat, par toute technique appropriée, et en particulier par électrophorèse, par extrusion, par fabrication additive (en anglais « robocasting »), par le procédé d'impression par jet d'encre ci-après « ink-jet », par pulvérisation, par impression flexographique, par un procédé d'enduction, de préférence à la racle (technique connue en anglais sous le terme « doctor blade » ou « tape casting »), par enduction au rouleau (en anglais « roll coating »), par enduction au rideau (en anglais « curtain coating »), par extrusion à travers une filière en forme de fente (en anglais « slot-die »), ou par trempage-retrait (en anglais « dip-coating »).

Afin que la mixture selon l'invention, ait une viscosité adaptée aux techniques d'enduction habituellement employées pour la fabrication d'électrode, et ainsi puisse être déposée sur un substrat, il est avantageux d'utiliser la mixture selon l'invention sous forme d'une suspension colloïdale ou pâte ayant un extrait sec inférieur à 30% massique.

Selon l'invention, la couche poreuse peut être déposée par le procédé d'impression par jet d'encre (appelé « ink-jet » en anglais) ou par un procédé d'enduction, et notamment par le procédé d'enduction par trempage (appelé « dip-coating » en anglais), par enduction au rouleau (appelé « roll coating » en anglais), par enduction au rideau (appelé « curtain coating » en anglais), par enduction à travers une filière en forme de fente (appelée « slot-die » en anglais), ou encore par raclage (appelé « doctor blade » en anglais), et ce à partir d'une mixture selon l'invention sous forme d'une suspension assez concentrée comprenant au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique et des particules du matériau actif P.

On peut également déposer la couche d'électrode poreuse par électrophorèse, mais on utilise alors avantageusement une mixture selon l'invention sous forme d'une suspension moins concentrée comprenant au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique et des particules du matériau actif P.

Les procédés de dépôt d'une mixture selon l'invention par voie électrophorétique, par extrusion, par fabrication additive, par le procédé d'enduction par trempage, par jet d'encre, par enduction au rouleau, par enduction au rideau, par raclage ou à travers une filière en forme de fente sont des procédés simples, sûrs, facile à mettre en œuvre, à industrialiser et permettant d'obtenir une couche poreuse finale homogène. Le dépôt par voie

électrophorétique permet de déposer des couches de manière uniforme sur de larges surfaces avec des vitesses de dépôt élevées. Les techniques d'enduction, notamment celles mentionnées ci-dessus, permettent de simplifier la gestion des bains par rapport aux techniques de dépôt par voie électrophorétique car la suspension ne s'appauvrit pas en particules au cours du dépôt. Le dépôt par impression par jet d'encre permet de faire des dépôts localisés.

Des couches poreuses en couche épaisse, de préférence ayant une épaisseur supérieure à 30  $\mu\text{m}$ , peuvent être réalisées en une seule étape par enduction au rouleau, par enduction au rideau, par enduction à travers une fente (appelée « slot die coating » en anglais), ou par raclage (i.e. à la racle) ou encore par extrusion.

La technique de dépôt de la mixture selon l'invention sous forme d'une suspension colloïdale ou pâte (encre), et la conduite du procédé de dépôt doit être compatible avec la viscosité de la suspension colloïdale ou pâte (encre) utilisée, et vice versa.

Lorsque la technique de formation d'une couche selon l'invention requiert l'utilisation d'un substrat, ce dernier est avantageusement un substrat intermédiaire ou un substrat pouvant servir de collecteur de courant.

#### 4.1 Substrat capable d'agir comme collecteur de courant

Dans un premier mode de réalisation, ledit substrat est un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique et est avantageusement compatible des traitements thermiques utilisés dans le procédé selon l'invention. Le substrat peut avantageusement être un substrat métallique ou un substrat en carbone conducteur électronique, notamment à base de graphite, de graphène et/ou de nanotubes de carbone. Ledit substrat sur lequel est déposée la mixture selon l'invention sous forme d'une suspension colloïdale ou pâte (encre) assure pour l'électrode la fonction de collecteur de courant. La mixture selon l'invention sous forme d'une suspension colloïdale ou d'une pâte (encre) peut être déposée sur une ou sur les deux faces du substrat, notamment pas les techniques de dépôt indiquées précédemment.

Le collecteur de courant au sein des dispositifs électrochimiques employant des électrodes selon l'invention peut être un substrat stable dans la plage de potentiel de fonctionnement du dispositif électrochimique. Au sein des batteries employant des électrodes selon l'invention, le collecteur de courant doit être un substrat stable dans une plage de potentiel, préférentiellement comprise entre 2,5 V et 5 V pour la cathode et entre 0 V et 2,5 V pour l'anode, par rapport au potentiel du lithium. De manière avantageuse, on choisit un substrat métallique, par exemple un feuillard métallique (i.e. une feuille de métal laminée). Le

substrat peut notamment être en tungstène, molybdène, chrome, titane, tantale, zirconium, niobium, acier inoxydable, ou un alliage de deux ou plusieurs de ces matériaux. De tels substrats métalliques sont assez onéreux et peuvent fortement augmenter le coût de la batterie. Le tungstène, molybdène, chrome, titane, tantale, zirconium, niobium, l'acier inoxydable et leurs alliages sont particulièrement résistants aux traitements thermiques à haute température ; ils sont ainsi particulièrement bien adaptés comme substrat d'électrode pouvant être frittée. L'utilisation de ces substrats résistants aux traitements thermique a pour objectif de pouvoir fritter des dépôts, de préférence minces, directement sur le substrat.

10 On peut aussi revêtir ce substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, d'un oxyde conducteur ou semi-conducteur avant le dépôt de la mixture selon l'invention sous forme d'une suspension colloïdale ou pâte (encre), ce qui permet notamment de protéger des substrats moins nobles tels que le cuivre, le nickel, l'aluminium et le carbone, notamment sous forme de graphite. Ces substrats moins nobles peuvent ainsi être utilisés  
15 comme substrat d'électrode, notamment en raison de leur coût. Il peut s'agir d'une feuille en carbone conducteur (typiquement en graphite), d'une feuille métallique, ou d'une feuille non métallique métallisée (i.e. revêtue d'une couche de métal). Le substrat est de préférence choisi parmi des feuillards en cuivre, de nickel, de molybdène, de tungstène, de tantale, de chrome, niobium, zirconium, titane, et des feuillards d'alliage comportant au  
20 moins un de ces éléments. On peut aussi utiliser de l'acier inoxydable. Ces substrats ont l'avantage d'être stables dans une large plage de potentiel et résistants aux traitements thermiques.

Le cuivre, le nickel, le molybdène et leurs alliages sont préférentiellement utilisés comme substrat anodique. Les substrats à base de carbone, notamment sous forme de graphite, à  
25 base d'alliages de nickel-chrome, d'aciers inoxydables, de chrome, de titane, d'aluminium, de tungstène, de molybdène, de tantale, de zirconium, de niobium ou d'alliages contenant au moins un de ces éléments sont, de préférence, utilisés comme substrat collecteur de courant électrique de cathodes. Ces substrats anodique et/ou cathodique, peuvent être ou non revêtus d'une couche conductrice et inerte électrochimiquement. De telles couches  
30 peuvent être réalisées par dépôt de nitrures, de carbures, de graphites, d'or, de palladium et/ou de platine.

La mixture selon l'invention sous forme d'une suspension colloïdale ou pâte (encre) peut être déposée sur une ou sur les deux faces du substrat capable d'agir comme collecteur de courant. La couche déposée sur ce substrat est ensuite séchée de manière à obtenir une  
35 couche poreuse comprenant un matériau actif d'électrode P ainsi qu'au moins un précurseur d'un matériau actif conducteur électronique.

La transformation du ou des précurseur(s) d'un matériau oxyde conducteur électronique en matériau oxyde conducteur électronique est ensuite effectuée sur cette couche poreuse séchée initialement déposée sur une ou sur les deux faces du substrat capable d'agir comme collecteur de courant.

5

#### 4.2 Substrat intermédiaire

Selon un deuxième mode de réalisation, on ne dépose pas la mixture selon l'invention sous forme d'une suspension colloïdale ou pâte comprenant un matériau actif d'électrode P ainsi qu'au moins un précurseur d'un matériau actif conducteur électronique (encre) sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, mais sur un substrat intermédiaire, qui est typiquement utilisé de manière temporaire.

Dans ce mode de réalisation, la mixture selon l'invention sous forme d'une suspension colloïdale ou pâte (encre) est déposée sur une face du substrat intermédiaire, de manière à pouvoir ultérieurement désolidariser facilement la couche obtenue de ce substrat intermédiaire.

En particulier, on peut déposer, à partir de la mixture selon l'invention sous forme d'une suspension ou pâte comprenant au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique et des particules primaires de matériau actif d'électrode P, de préférence à partir d'une suspension concentrée comprenant au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique et des particules de matériau actif d'électrode P (i.e. moins fluides, de préférence pâteuses), des couches assez épaisses (appelées « green sheet » en anglais). Ces couches épaisses peuvent être déposées par tout moyen approprié, notamment par le procédé d'impression par jet d'encre, par extrusion, par fabrication additive, par pulvérisation, par impression flexographique, par un procédé d'enduction, de préférence à la raclette, par enduction au rouleau, par enduction au rideau, par extrusion à travers une filière en forme de fente, ou par trempage.

Les procédés de dépôt de particules, par le procédé d'enduction par trempage, par le procédé d'impression par jet d'encre, par enduction au rouleau, par enduction au rideau, à travers une filière en forme de fente, par extrusion, par fabrication additive, par pulvérisation, par impression flexographique ou par enduction par raclage sont des procédés simples, sûrs, facile à mettre en œuvre, à industrialiser et permettant d'obtenir un dépôt homogène. L'impression par jet d'encre permet de déposer la mixture selon l'invention de manière localisée, de la même manière que les dépôts par raclage sous masque. Des couches épaisses peuvent être obtenues en une seule étape par les techniques d'enduction au rouleau, au rideau, par slot-die, par trempage, par extrusion, par fabrication additive ou par raclage.

Ledit substrat intermédiaire peut être un substrat souple, qui peut être une feuille polymère, par exemple du poly(téréphtalate d'éthylène), abrégé PET. Dans ce deuxième mode de réalisation, l'étape de dépôt se fait, avantageusement, sur une face dudit substrat intermédiaire afin de faciliter la séparation ultérieure de la couche de son substrat. Dans ce

5 deuxième mode de réalisation, on sépare la couche de son substrat après séchage et avant tout traitement thermique à haute température. L'épaisseur de la couche après séchage, est avantageusement inférieure ou égale à 5 mm, avantageusement comprise entre environ 1  $\mu\text{m}$  et environ 600  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de la couche après séchage est avantageusement inférieure à 500  $\mu\text{m}$ , de préférence, comprise entre environ 3  $\mu\text{m}$  et environ 400  $\mu\text{m}$ ,

10 préférentiellement entre 3  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$ .

Dans ledit deuxième mode de réalisation, le procédé de fabrication d'une électrode pour dispositif électrochimique tel qu'une batterie utilise un substrat intermédiaire de préférence en polymère (tel que le PET) et conduit à une bande dit « bande à cru ». Après séchage, cette bande à cru est ensuite séparée de son substrat ; elle forme alors des plaques ou

15 feuilles (on utilise ici par la suite le terme « plaque », quelle que soit son épaisseur) autoportées.

La transformation du ou des précurseur(s) d'un matériau oxyde conducteur électronique en matériau oxyde conducteur électronique est ensuite effectuée sur ces plaques ou feuilles poreuses autoportées.

20

#### 4.3 sans substrat

Un second procédé de fabrication d'une électrode selon l'invention comporte la formation par extrusion d'un extrudat, i.e. une plaque poreuse autoportée, à partir d'une mixture qui peut être sous forme d'une suspension colloïdale, d'une pâte ou d'une préparation (poudre

25 ou fluide ayant une viscosité adaptée à la technique d'extrusion ciblée).

De manière avantageuse, l'extrudat peut être réalisé à partir d'une mixture exempte de solvant ; ceci permet de s'affranchir de toute étape de séchage ultérieure de la couche poreuse autoportée obtenue. Ce second procédé de fabrication permet avantageusement d'obtenir une plaque poreuse autoportée, sans l'utilisation de substrat.

30 L'électrode poreuse selon l'invention peut être obtenue selon ce second procédé de fabrication comprenant les étapes suivantes où :

(2a) on approvisionne au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique, et une préparation comprenant des particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode P,

(2b) on mélange ledit ou lesdits précurseur(s) d'un matériau oxyde conducteur électronique et ladite préparation comprenant des particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode P approvisionnés à l'étape (2a), de manière à former une mixture,

5 (2c) on forme un extrudat à partir de la mixture obtenue à l'issue de l'étape (2b), par extrusion,

(2d) on réalise la transformation du ou des précurseur(s) d'un matériau oxyde conducteur électronique en matériau oxyde conducteur électronique,

(2e) on consolide ledit extrudat comprenant un matériau oxyde conducteur électronique obtenu à l'issue de l'étape (2d), par traitement thermique et/ou mécanique, de préférence par frittage, pour obtenir une électrode poreuse, de préférence mésoporeuse,  
10 étant entendu que les étapes (2d) et (2e) peuvent être réalisées pendant le même traitement thermique.

Des additifs tels que des liants et/ou plastifiants peuvent aussi être ajoutés dans la  
15 préparation comprenant des particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode P pour faciliter la réalisation d'extrudats, i.e de bandes à cru appelées ci-après plaques poreuses autoportées lors du procédé d'extrusion.

Selon cette variante, l'extrusion s'effectue au moyen d'une extrudeuse à piston ou à vis en  
20 poussant la préparation dans une filière qui assure la géométrie de la section de l'extrudat désiré. Les conditions opératoires de l'extrusion, telles que la température et la pression sont avantageusement choisies en fonction de la nature des composants de la mixture employée.

La transformation du précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique en matériau  
25 oxyde conducteur électronique est ensuite effectuée sur ces plaques poreuses autoportées.

5. Transformation du ou des précurseur(s) d'un matériau oxyde conducteur électronique présent dans la couche poreuse séchée en matériau oxyde conducteur électronique

30 La couche poreuse séchée ou plaque poreuse autoportée comprenant un matériau actif d'électrode P ainsi qu'au moins un précurseur d'un matériau actif conducteur électronique obtenue selon le premier ou second procédé de fabrication selon l'invention, est soumise à un traitement thermique, de préférence sous air ou sous atmosphère oxydante, à une température suffisante pour transformer le ou les précurseur(s) du matériau oxyde  
35 conducteur électronique d'intérêt en matériau oxyde conducteur électronique. Ainsi se forment des zones de matériau actif d'électrode P revêtues par un revêtement du matériau

conducteur électronique, de préférence un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique, plus préférentiellement en SnO<sub>2</sub>, en ZnO dopé par de l'aluminium (ZnO :Al, de préférence ayant un ratio molaire Zn : Al compris entre 1 : 0,015 et 1 : 0,05), en In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, en SrMoO<sub>3</sub>, un revêtement comprenant un mélange de deux de ces oxydes tel que l'oxyde d'indium-étain correspondant à un mélange d'oxyde d'indium (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), un mélange de trois de ces oxydes, un mélange de quatre de ces oxydes, un mélange de cinq de ces oxydes ou un mélange de six de ces oxydes, dans tout le volume interne de l'électrode ainsi qu'en surface, de manière parfaitement répartie.

Ce traitement thermique, de préférence réalisé sous atmosphère oxydante, peut permettre, d'éliminer les constituants organiques, i.e d'effectuer un déliantage. Ce traitement thermique peut aussi permettre, en fonction de la nature du matériau actif d'électrode P utilisé et de la température employée pour transformer le ou les précurseur(s) du matériau oxyde conducteur électronique d'intérêt en matériau oxyde conducteur électronique, de consolider la couche ou plaque poreuse, comme cela sera expliqué en détail dans la section suivante.

Au regard de l'art antérieur et notamment d'une électrode poreuse comprenant un revêtement carboné sur et à l'intérieur des pores de l'électrode telle que présentée dans la demande WO 2021/220174, la présence de zones de matériau actif d'électrode P revêtues au moins en partie par un revêtement du matériau oxyde conducteur électronique, de préférence revêtues d'un revêtement du matériau oxyde conducteur électronique, dans tout le volume interne de l'électrode ainsi qu'en surface, de manière parfaitement répartie, confère à l'électrode de meilleures performances électrochimiques à haute température, et permet d'accroître significativement la stabilité de l'électrode. Le fait d'utiliser cette structure tridimensionnelle singulière comprenant des zones de matériau actif d'électrode P revêtues au moins en partie par un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique dans tout le volume interne de l'électrode ainsi qu'en surface, de préférence comprenant des zones de matériau actif d'électrode P revêtues d'un revêtement du matériau oxyde conducteur électronique dans tout le volume interne de l'électrode ainsi qu'en surface confère, entre autres, une meilleure performance à l'électrode finale. En effet, la présence de zones de matériau actif d'électrode P revêtues au moins en partie par un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique, de préférence revêtues d'un revêtement du matériau oxyde conducteur électronique dans tout le volume interne de l'électrode ainsi qu'en surface permet d'améliorer les propriétés finales de l'électrode, notamment d'améliorer la tenue en tension de l'électrode, sa tenue en température, d'améliorer la stabilité électrochimique de l'électrode, notamment lorsqu'elle sera en contact d'un électrolyte liquide, de diminuer la résistance de polarisation de l'électrode, et ce même

lorsque l'électrode est épaisse. Il est particulièrement avantageux d'utiliser un matériau conducteur électronique sous forme d'oxyde, notamment de type de type  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  dopé par de l'aluminium ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ , de préférence ayant un ratio molaire  $\text{Zn}:\text{Al}$  compris entre 1 : 0,015 et 1 : 0,05),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , en  $\text{SrMoO}_3$ , ou un mélange d'un ou plusieurs de ces oxydes ou de ces oxydes dopés, dans le volume de l'électrode, lorsque l'électrode est épaisse, et/ou que les matériaux actifs de la couche poreuse sont trop résistifs.

L'électrode selon l'invention est poreuse, de préférence mésoporeuse et sa surface spécifique est avantageusement importante. L'accroissement de la surface spécifique de l'électrode multiplie les surfaces d'échange, et par voie de conséquence, la puissance de la batterie, mais elle accélère également les réactions parasites. La présence de ces revêtements conducteurs électroniques sous forme d'oxyde dans le volume de l'électrode va permettre de bloquer ces réactions parasites.

Par ailleurs, du fait de la très grande surface spécifique, l'effet de ces revêtements conducteurs électroniques sous forme d'oxyde sur la conductivité électronique de l'électrode sera beaucoup plus prononcé que dans le cas d'une électrode conventionnelle, où la surface spécifique est moindre, et ce, même si les revêtements conducteurs déposés ont une faible épaisseur. Ces revêtements oxydes conducteurs électroniques, disposés dans le volume de l'électrode et en surface de la couche poreuse confèrent à l'électrode une excellente conductivité électronique, notamment lorsque la couche poreuse est élaborée à partir de matériau actif d'électrode peu conducteur électronique. Cette couche de matériau oxyde conducteur électronique permet d'améliorer la conductivité électrique de l'électrode tout en limitant la dissolution de l'électrode et permet aussi d'augmenter la puissance de la batterie ; cela est d'autant plus vrai que la couche de revêtement de matériau oxyde conducteur électronique des zones de matériau actif d'électrode P a une faible épaisseur.

C'est essentiellement la structure singulière de l'électrode poreuse élaborée selon le procédé selon l'invention comprenant des zones de matériau actif d'électrode P revêtues d'un revêtement du matériau oxyde conducteur électronique dans tout le volume interne de l'électrode ainsi qu'en surface qui permet d'améliorer les propriétés finales de l'électrode, notamment d'obtenir des électrodes épaisses sans accroître la résistance interne de l'électrode.

Ce revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique dans tout le volume interne de l'électrode enrobant des zones de matériau actif d'électrode P présente typiquement une épaisseur inférieure à 10 nm, de préférence inférieure à 7 nm, préférentiellement inférieure à 5 nm, plus préférentiellement comprise entre 5 nm et 3 nm et encore plus préférentiellement inférieure à 3 nm. Le revêtement du matériau oxyde conducteur

électronique dans tout le volume interne de l'électrode présente avantageusement une épaisseur optimale ; ce revêtement doit être suffisamment épais pour améliorer la conduction électronique et suffisamment fin pour ne pas entraver la conduction ionique à l'intérieure de l'électrode, et in fine pour ne pas dégrader les performances du dispositif de  
5 stockage ou de production d'énergie électrique tel qu'une batterie. Par ailleurs, ce revêtement confère à l'électrode une bonne conduction électronique du fait de la grande surface spécifique de l'électrode.

Avantageusement, ledit matériau conducteur électronique peut être un matériau oxyde  
10 conducteur électronique, de préférence choisi parmi :

- l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), l'oxyde de zinc dopé par de l'aluminium ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ), de préférence ayant un ratio molaire Zn : Al compris entre 1 : 0,015 et 1 : 0,05, l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de gallium ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ), l'oxyde de molybdène et de strontium ( $\text{SrMoO}_3$ ), un mélange de deux de ces oxydes tel que l'oxyde d'indium-étain  
15 correspondant à un mélange d'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), un mélange de trois de ces oxydes, un mélange de quatre de ces oxydes, un mélange de cinq de ces oxydes ou un mélange de six de ces oxydes,
- les oxydes dopés à base d'oxyde de zinc, le dopage étant de préférence au gallium (Ga) et/ou à l'aluminium (Al) et/ou au bore (B) et/ou au béryllium (Be), et/ou au chrome (Cr) et/ou  
20 au cérium (Ce) et/ou au titane (Ti) et/ou à l'indium (In) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au manganèse (Mn) et/ou au germanium (Ge) et/ou au molybdène (Mo),
- les oxydes dopés à base d'oxyde d'indium, le dopage étant de préférence à l'étain (Sn), et/ou au gallium (Ga) et/ou au chrome (Cr) et/ou au cérium (Ce) et/ou au titane (Ti) et/ou à  
25 l'indium (In) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au manganèse (Mn) et/ou au germanium (Ge) et/ou au molybdène (Mo),
- les oxydes d'étain dopés, le dopage étant de préférence à l'arsenic (As) et/ou au fluore (F) et/ou à l'azote (N) et/ou au niobium (Nb) et/ou au phosphore (P) et/ou à l'antimoine (Sb) et/ou à l'aluminium (Al) et/ou au titane (Ti), et/ou au gallium (Ga) et/ou au chrome (Cr) et/ou  
30 au cérium (Ce) et/ou à l'indium (In) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au manganèse (Mn) et/ou au germanium (Ge) et/ou au molybdène (Mo),
- les oxydes dopés à base d'oxyde de molybdène, le dopage étant de préférence à au lithium (Li) et/ou au sodium (Na) et/ou au potassium (K) et/ou au béryllium (Be) et/ou magnésium (Mg) et/ou au calcium (Ca) et/ou au scandium (Sc) et/ou au titane (Ti) et/ou au  
35 vanadium (V) et/ou au chrome (Cr) et/ou au manganèse (Mn) et/ou au fer (Fe) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au zinc (Zn) et/ou au gallium (Ga)

et/ou au germanium (Ge) et/ou à l'arsenic (As) et/ou au rubidium (Rb) et/ou au césium (Cs) et/ou à l'yttrium (Y) et/ou au zirconium (Zr), et/ou au strontium (Sr) et/ou au niobium (Nb) et/ou au tritium (T) et/ou au rhénium et/ou à l'iridium (Ir) et/ou au platine (Pt) et /ou à l'or (Au) et/ou au mercure (Hg) et/ou au plomb (Pb) et/ou au bismuth (Bi).

5

6. Consolidation de la couche poreuse comprenant un matériau actif d'électrode P et un matériau oxyde conducteur électronique, pour obtenir une électrode poreuse, de préférence mésoporeuse

Les couches poreuses ou plaques poreuses autoportées peuvent ensuite être traitées thermiquement, de préférence sous atmosphère oxydante, si nécessaire, afin d'éliminer les constituants organiques. Les couches poreuses ou plaques poreuses autoportées peuvent ensuite être consolidées. Cette consolidation peut être réalisée par pressage et/ou traitement thermique, i.e. par un traitement thermique (chauffage), par un traitement thermique précédé d'un traitement mécanique, et éventuellement par un traitement thermomécanique, typiquement une thermocompression. Dans un mode de réalisation très avantageux de l'invention ce traitement conduit à une coalescence partielle des particules primaires (1) entre elles, notamment via la présence du revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique (2) comme illustré schématiquement en figure 1 ; ce phénomène est appelé « necking » ou « neck formation ». Il est caractérisé par la coalescence partielle de deux particules en contact, qui restent séparées mais reliées par un col (retreint). Les ions de lithium et les électrons sont mobiles au sein de ces cols et peuvent diffuser d'une particule à l'autre sans rencontrer des joints de grains. Les particules sont soudées entre elles via la présence du matériau oxyde conducteur électronique (2) pour assurer la conduction des électrons d'une particule à l'autre.

25 Ainsi se forme à partir des particules primaires de matériau actif d'électrode P (1) et du matériau oxyde conducteur électronique (2), un film mésoporeux rigide, sans liant organique, formant un réseau tridimensionnel à forte mobilité ionique et à conduction électronique ; ce réseau comporte des pores interconnectés, de préférence des mésopores. Cette couche poreuse, de préférence mésoporeuse ainsi obtenue, est parfaitement bien adaptée à l'imprégnation des pores de l'électrode par un matériau conducteur ionique, qui rentre dans la profondeur de la structure poreuse ouverte de la couche.

30

La température nécessaire pour obtenir du « necking » dépend du matériau ; compte tenu du caractère diffusif du phénomène qui conduit au necking, la durée du traitement dépend

de la température. Ce procédé peut être appelé un frittage ; selon sa durée et sa température on obtient une coalescence (necking) plus ou moins prononcée, qui se répercute sur la porosité. Il est ainsi possible d'obtenir une électrode de structure poreuse ou mésoporeuse céramique recherchée de porosité contrôlée tout en conservant une taille  
5 de canal parfaitement homogène. Au cours de ce traitement thermomécanique ou thermique la couche d'électrode sera débarrassée de tout constituant et résidu organique (tel que la phase liquide de la suspension des particules, les liants et d'éventuels produits tensioactifs) : elle devient une couche inorganique (céramique).

Ces électrodes poreuses ou plaques ainsi frittées présentent une épaisseur  
10 avantageusement inférieure ou égale à 5 mm, de préférence comprise entre environ 1  $\mu\text{m}$  et environ 500  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de la plaque poreuse après frittage est avantageusement comprise entre 2  $\mu\text{m}$  et 400  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 2  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$ , plus préférentiellement entre 3  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ .

Selon le deuxième mode de réalisation et afin d'obtenir une électrode poreuse disposée sur  
15 un substrat capable d'agir comme collecteur de courant, on approvisionne également une feuille électriquement conductrice, recouverte sur au moins une de ses faces, de préférence sur ses deux faces, d'une couche mince de colle conductrice (chargée en graphite) ou d'un dépôt de type sol-gel chargé en particules conductrices. Lesdites couches minces présentent, de préférence, une épaisseur inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Cette feuille électriquement  
20 conductrice peut être un feuillard métallique ou une feuille de graphite.

Lorsque ladite feuille électriquement conductrice est métallique, elle est de préférence une feuille laminée, i.e. obtenue par laminage. Le laminage peut éventuellement être suivi par un recuit final, qui peut être un recuit d'adoucissement (total ou partiel) ou de recristallisation, selon la terminologie de la métallurgie. On peut aussi utiliser une feuille  
25 obtenue par dépôt électrolytique, par exemple une feuille de cuivre électrodéposée ou une feuille de nickel électrodéposée.

Cette feuille électriquement conductrice est ensuite disposée sur une plaque ou intercalée entre deux plaques obtenues précédemment après consolidation (i.e. frittage). L'ensemble est ensuite avantageusement pressé de manière à ce que ladite couche mince  
30 intermédiaire de colle conductrice favorise l'adhésion de la plaque au substrat et forme un ensemble plaque / substrat ou plaque / substrat / plaque pour obtenir un sous-ensemble rigide et monobloc.

Un des avantages du deuxième mode de réalisation est qu'il permet d'utiliser des substrats peu coûteux comme les feuillards d'aluminium, les feuillards en cuivre ou en graphite. En effet, ces feuillards ne résistent pas aux traitements thermiques de consolidation des  
35

couches déposées ; le fait de les coller sur les plaques après leur traitement thermique permet aussi d'éviter leur oxydation.

Les sous-ensembles plaque / substrat ou plaque / substrat / plaque ainsi obtenus, pourront être utilisés dans la fabrication d'un dispositif électrochimique tel qu'une batterie.

5

De manière optionnelle, on peut imprégner l'électrode poreuse selon l'invention, de préférence la plaque poreuse autoportée, par une phase conductrice ionique, i.e. comprenant au moins un matériau conducteur ionique, tel qu'un polymère conducteur ionique ou un polymère liquide ionique. Ce matériau conducteur ionique peut aussi  
10 présenter une conduction électronique. Les matériaux conducteurs ioniques peuvent être de différente nature. Ils peuvent être liquide, sous forme de gels mais également solide. L'imprégnation par des conducteurs ioniques solides est avantageusement réalisée par l'emploi de conducteurs ioniques à l'état fondu ou dissous dans un solvant qui sera par la suite évaporé. La phase conductrice ionique peut comprendre ou être un polymère  
15 conducteur ionique de préférence choisi parmi le polyoxyde d'éthylène (PEO), le polyacrylonitrile (PAN), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le poly(propylène carbonate) (PPC), le poly(éthylène carbonate) (PEC), le poly(vinyle carbonate) (PVC), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polypropylène glycol (PPG), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP), le polydimethylsiloxane (PDMS), le poly( $\epsilon$ -  
20 caprolactone) (PCL) et le poly(tri méthylène carbonate) (PTMC).

La présence d'un polymère conducteur ionique dans les pores de l'électrode poreuse, de préférence dans les pores de la plaque poreuse autoportée, lui confère une meilleure rigidité mécanique. L'utilisation d'une électrode poreuse selon l'invention imprégnée d'un polymère conducteur ionique au sein d'un dispositif de stockage ou de production d'énergie,  
25 tel qu'une batterie permet d'accroître sa durée de vie.

De manière optionnelle, on peut déposer au-dessus de l'électrode poreuse selon l'invention une couche qui est électroniquement isolante et qui présente une bonne conductivité ionique ; son épaisseur est typiquement de l'ordre de 0,5 nm à 20 nm, préférentiellement inférieure à 5 nm, et encore plus préférentiellement inférieure à 2 nm.

30 Ladite couche conductrice ionique et isolante électronique peut être de nature inorganique ou organique. Plus particulièrement, parmi les couches inorganiques on peut utiliser par exemple un oxyde, un phosphate ou un borate conducteur d'ions de lithium, et parmi les couches organiques on peut utiliser des polymères (par exemple du PEO contenant éventuellement des sels de lithium, ou un copolymère tétrafluoroéthylène sulfonaté tel que  
35 le Nafion™, n° CAS 31175-20-9). Cette couche conductrice ionique et isolante électronique

doit être stable au contact de l'électrode sur laquelle elle est déposée. Sur une cathode, sera privilégiée l'utilisation de borate conducteur d'ions de lithium.

Cette couche conductrice ionique et isolante électronique permet de limiter la dissolution d'ions issus de l'électrode et leur migration vers l'électrolyte, sachant que dans les  
5 électrodes en  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  le manganèse risque de se dissoudre dans certains électrolytes liquides, notamment à température élevée.

Lorsque l'électrode selon l'invention est recouverte d'une couche conductrice ionique, c'est cette dernière qui assurera principalement les fonctions de protection, comme décrit ci-dessus (notamment éviter la dissolution de l'électrode).

10 Pour résumer, la présence de zones de matériau actif d'électrode P revêtues d'un revêtement du matériau oxyde conducteur électronique dans tout le volume interne de l'électrode et en surface de l'électrode poreuse selon l'invention, permet à minima l'accroissement de la conductivité électronique et, en fonction de la nature du matériau oxyde conducteur électronique, peut avantageusement permettre la protection de  
15 l'électrode contre sa dissolution dans l'électrolyte à haute température. Soit ces deux effets sont obtenus avec uniquement l'agencement singulier du matériau oxyde conducteur électronique dans tout le volume interne et en surface de l'électrode selon l'invention, soit cet agencement particulier du matériau oxyde conducteur électronique dans tout le volume interne de l'électrode selon l'invention ne suffit pas à obtenir les deux effets dans quel cas  
20 on peut déposer sur et à l'intérieur des pores de l'électrode selon l'invention, par exemple, une couche conductrice ionique et isolante électronique ; pour obtenir une protection additionnelle à haute température.

Selon le premier et le deuxième mode de réalisation, on obtient une électrode poreuse  
25 selon l'invention, disposée sur un substrat métallique servant comme collecteur de courant électronique ou située de part et d'autre d'un substrat métallique servant comme collecteur de courant électronique. Les sous-ensembles électrode / substrat / électrode ainsi obtenus, par le premier ou le deuxième mode de réalisation, peuvent être utilisés dans la fabrication d'un dispositif électrochimique tel qu'une batterie, et notamment d'une microbatterie. Un  
30 assemblage par thermosoudure peut aussi être réalisé par empilement et thermopressage de l'ensemble de la structure du dispositif électrochimique (tel qu'une batterie et notamment une microbatterie) ; dans ce cas on assemble un empilement multicouche comprenant une première anode selon l'invention, son substrat métallique, une seconde anode selon l'invention, une couche d'électrolyte solide ou un séparateur électrolytique, une première  
35 cathode selon l'invention, son substrat métallique, une deuxième cathode selon l'invention,

une nouvelle couche d'électrolyte solide ou un nouveau séparateur électrolytique, et ainsi de suite.

Ce sous-ensemble électrode/substrat/électrode peut être utilisé pour fabriquer des dispositifs électrochimiques tels que des batteries (et notamment des microbatteries). Quel que soit le mode de réalisation du sous-ensemble électrode/substrat/électrode, sur ce dernier on vient ensuite déposer le film d'électrolyte ou le séparateur électrolytique. On réalise ensuite les découpes nécessaires pour réaliser une batterie à plusieurs cellules élémentaires, puis on empile les sous-ensembles (typiquement en mode « tête bêche ») et on réalise la thermocompression pour souder les anodes et cathodes entre elles au niveau de l'électrolyte solide.

Alternativement, les découpes nécessaires pour réaliser une batterie à plusieurs cellules élémentaires peuvent être réalisées, avant le dépôt d'un film d'électrolyte ou d'un séparateur électrolytique, sur chaque sous-ensemble anode/substrat/anode et cathode/substrat/cathode. Ensuite les sous-ensembles anode/substrat/anode et/ou les sous-ensembles cathode/substrat/cathode sont revêtu d'un film d'électrolyte ou d'un séparateur électrolytique, puis on empile les sous-ensembles et on réalise la thermocompression pour souder anodes et les cathodes entre elles au niveau du film d'électrolyte ou du séparateur électrolytique, et si nécessaire, on imprègne l'empilement obtenu par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium, de sodium ou de potassium.

Dans les deux variantes qui viennent d'être présentées, la soudure par thermocompression peut être réalisée à une température relativement basse, notamment lorsque les électrodes selon l'invention sont imprégnées par un matériau conducteur ionique pouvant être un polymère conducteur ionique ou un polymère liquide ionique. De ce fait on n'observe pas d'oxydation des couches métalliques du substrat.

## EXEMPLES

Exemple 1 : Réalisation d'une cathode mésoporeuse à base de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  selon l'invention

On a préparé une suspension aqueuse de nanoparticules de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  par synthèse hydrothermale selon le procédé décrit dans l'article de Liddle et al. intitulé « *A new one pot hydrothermal synthesis and electrochemical characterisation of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  spinel structured compounds* », Energy & Environmental Science (2010) vol.3, page 1339-1346 : 14,85 g de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ont été dissous dans 500 mL d'eau. On a ajouté à cette solution 43,1g de  $\text{KMnO}_4$  et versé cette phase liquide dans un autoclave. Sous agitation on a ajouté 28 ml d'isobutyraldéhyde et de l'eau jusqu'à atteindre un volume total de 3,54 L. L'autoclave a

ensuite été chauffé à 180°C et maintenu à cette température pendant 6 heures. Après un lent refroidissement, on a obtenu un précipité noir en suspension dans le solvant. Ce précipité a été soumis à une succession d'étapes de centrifugation - redispersion dans l'eau, jusqu'à obtenir une suspension agrégée avec une conductivité d'environ 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et un potentiel zêta de -30mV. Les agrégats obtenus étaient constitués de particules primaires agrégées de taille de 10 à 20 nm. Les agrégats obtenus avaient une forme sphérique et un diamètre moyen d'environ 150 nm ; ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X et microscopie électronique.

10 1g de polyvinyle pyrrolidone (abrégé PVP) de masse molaire 55 000 g/mol a été ajouté à 50 mL d'eau distillée à 40°C, puis 3 g d'acétate d'étain ont été ajoutés à cette solution aqueuse de PVP.

La suspension de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a été reconcentrée par centrifugation et redispersion du culot dans le volume d'eau nécessaire pour obtenir une pâte à 12 wt%. Un léger broyage de cette suspension de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dans l'eau pendant 30 min avec des billes de  $\text{ZrO}_2$  de 0,3 mm de diamètre a ensuite été effectué afin de désagréger les particules avant tout ajout de la solution aqueuse de PVP et d'acétate d'étain précédente.

15 On a ensuite ajouté à la suspension de nanoparticules de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  le volume de cette solution aqueuse de PVP et d'acétate d'étain correspondant à un rapport de 10 % en masse d'acétate d'étain par rapport à  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ainsi que la quantité nécessaire d'eau pour obtenir une suspension finale de nanoparticules présentant un extrait sec de 10%.

L'encre ainsi obtenue a été appliquée sur un feuillard en acier inoxydable (316L) d'une épaisseur de 5  $\mu\text{m}$ . La couche obtenue a été séchée dans une étuve contrôlée en température. La couche obtenue présente une épaisseur d'environ 6  $\mu\text{m}$ .

25 Cette couche a ensuite été traitée thermiquement à 600 °C pendant 5 h dans l'air afin, d'une part, de réaliser la transformation de l'acétate d'étain, précurseur du matériau oxyde conducteur électronique, en  $\text{SnO}_2$ , i.e. en matériau oxyde conducteur électronique, d'éliminer les sous-produits de réaction, et d'autre part, afin de souder les nanoparticules primaires entre elles via la présence du matériau oxyde conducteur électronique  $\text{SnO}_2$  formé, d'améliorer l'adhérence au substrat et de parfaire la recristallisation du  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . La couche poreuse ainsi obtenue présente une porosité ouverte d'environ 45 % en volume avec des pores d'une taille comprise entre 10 nm et 20 nm.

Exemple 2 : Réalisation d'une anode mésoporeuse à base de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  selon l'invention

35 On a préparé une suspension de nanoparticules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  par synthèse glycothermale : 190 mL de 1,4-butanediol ont été versés dans un bécher, et 4,25 g d'acétate de lithium ont

été ajoutés sous agitation. La solution a été maintenue sous agitation jusqu'à ce que l'acétate soit complètement dissous. 16,9 g de butoxyde de titane ont été prélevés sous atmosphère inerte et introduit dans la solution d'acétate. La solution a ensuite été agitée pendant quelques minutes avant d'être transférée dans un autoclave préalablement rempli de 60 mL supplémentaires de butanediol. L'autoclave a ensuite été fermé et purgé à l'azote pendant au moins 10 minutes. L'autoclave a ensuite été chauffé jusqu'à 300 °C à une vitesse de 3 °C/min et maintenue à cette température pendant 2 heures, sous agitation. A la fin, on a laissé refroidir, toujours sous agitation.

On a obtenu un précipité blanc en suspension dans le solvant. Ce précipité a été soumis à une succession d'étapes de centrifugation - redispersion dans l'éthanol pour obtenir une suspension colloïdale pure, avec une faible conductivité ionique. Elle comportait des agrégats d'environ 150 nm constitués de particules primaires de 10 nm. Le potentiel zêta était de l'ordre de -45 mV. Le produit a été caractérisé par diffraction des rayons X et microscopie électronique.

1g de polyvinyle pyrrolidone (abrégé PVP) de masse moléculaire en poids de 55 000 g/mol ont été ajoutés à 50 mL d'éthanol à 40°C, puis 3 g d'acétate d'étain ont été ajoutés à cette solution de PVP.

Un léger broyage de la suspension de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dans l'éthanol pendant 30 min avec des billes de  $\text{ZrO}_2$  de 0,3 mm de diamètre a ensuite été effectué afin de désagréger les particules avant tout ajout de la solution de PVP et d'acétate d'étain précédente.

On a ensuite ajouté à la suspension de nanoparticules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  le volume de cette solution de PVP et d'acétate d'étain correspondant à un rapport de 10 % en masse d'acétate d'étain par rapport au  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . L'éthanol a été évaporé jusqu'à ce que la suspension de nanoparticules ait un extrait sec de 10%. L'encre ainsi obtenue a été appliquée sur un feuillard en acier inoxydable (316L) d'une épaisseur de 5  $\mu\text{m}$ . La couche obtenue a été séchée dans une étuve contrôlée en température et d'humidité afin d'éviter la formation de fissures au séchage. On a répété le dépôt d'encre et le séchage pour obtenir une couche d'environ 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette couche a ensuite été traitée thermiquement à 600 °C pendant 5 h dans l'air. Ce traitement thermique permet de réaliser la transformation de l'acétate d'étain, précurseur du matériau oxyde conducteur électronique, en  $\text{SnO}_2$ , i.e. en matériau oxyde conducteur électronique, d'éliminer les sous-produits de réaction, et ainsi de former une couche poreuse comprenant des nanoparticules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  revêtus d'un revêtement homogène de  $\text{SnO}_2$ , et de consolider la couche, i.e de souder les nanoparticules primaires entre elles via la présence du matériau oxyde conducteur électronique  $\text{SnO}_2$  formé, d'améliorer l'adhérence au substrat des nanoparticules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  revêtus d'un revêtement de  $\text{SnO}_2$  et de parfaire la recristallisation du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Exemple 3 : Fabrication d'une batterie utilisant une cathode poreuse et une anode poreuse selon l'invention

a. Réalisation d'une suspension de nanoparticules de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$

5 Deux solutions ont été préparées. 11,44 g de  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  ont été dissous dans 112 ml d'eau, puis 56 ml d'eau ont été ajoutés sous vive agitation au milieu afin d'obtenir une solution A. 4,0584g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ont été dilués dans 105,6 ml d'eau, puis 45,6 ml d'éthanol ont été ajoutés à cette solution afin d'obtenir une seconde solution appelée ci-après solution B. La solution B a ensuite été ajoutée, sous vive agitation, à la solution A. La solution obtenue,  
10 parfaitement limpide après disparition des bulles formées au cours du mélange, a été ajoutée à 1,2 litres d'acétone sous action d'un homogénéiseur de type Ultraturrax™ afin d'homogénéiser le milieu. On a immédiatement observé une précipitation blanche en suspension dans la phase liquide.

Le milieu réactionnel a été homogénéisé pendant 5 minutes puis a été maintenu 10 minutes  
15 sous agitation magnétique. On a laissé décanter pendant 1 à 2 heures. Le surnageant a été écarté puis la suspension restante a été centrifugée 10 minutes à 6000 rpm. Ensuite on a ajouté 300 ml d'eau pour remettre le précipité en suspension (utilisation d'une sonotrode, agitation magnétique). Sous vive agitation, on a ajouté 125 ml d'une solution de tripolyphosphate de sodium à 100g/l à la suspension colloïdale ainsi obtenue. La  
20 suspension est ainsi devenue plus stable. La suspension a ensuite été soniquée à l'aide d'une sonotrode. La suspension a ensuite été centrifugée 15 minutes à 8000 rpm. Le culot a ensuite été redispersé dans 150 ml d'eau. Puis la suspension obtenue a de nouveau été centrifugée 15 minutes à 8000 rpm et les culots obtenus redispersés dans 12 mL d'eau.

Des agglomérats d'environ 100 nm constitués de particules primaires de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  de 10 nm  
25 ont ainsi été obtenus en suspension dans l'eau.

b. Réalisation sur les couches d'anode et de cathode précédemment élaborées d'une couche inorganique poreuse à partir de la suspension de nanoparticules de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  précédemment décrite dans la partie a)

Des couches minces poreuses de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ont ensuite été déposées par enduction sur la  
30 surface des anode et cathode précédemment élaborées à partir de la suspension de nanoparticules de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  précédemment obtenue, pour obtenir une couche d'une épaisseur d'environ 3  $\mu\text{m}$ . Cette couche a été séchée à l'air à 120°C afin d'éliminer toute trace de résidus organiques, et ensuite elle a été calcinée à 350°C pendant une heure à l'air.

c. Réalisation d'une cellule électrochimique

35 Après avoir déposé 3  $\mu\text{m}$  de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  poreux sur chacune des électrodes précédemment élaborées (cf. exemples 1 & 2), les deux sous-systèmes ont été empilés de manière à ce

que les films de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  soient en contact. Cet empilement a ensuite été pressé à chaud sous vide.

Pour ce faire, l'empilement a été placé sous une pression de 1,5 MPa puis séché sous vide pendant 30 minutes à  $10^{-3}$  bars. Les plateaux de la presse ont ensuite été chauffés à  $450^\circ\text{C}$  avec une vitesse de  $4^\circ\text{C}/\text{secondes}$ . A  $450^\circ\text{C}$ , l'empilement a ensuite été thermo-comprimé sous une pression de 45 MPa pendant 1 minute, puis le système a été refroidi à température ambiante.

Une fois l'assemblage réalisé, un système rigide, multicouche constitué d'une ou de plusieurs cellules batteries assemblées a été obtenu.

10 Cet assemblage a ensuite été imprégné dans une solution électrolytique comprenant du LiTFSI à 0,7 M dans PYR14TFSI. L'électrolyte rentre instantanément par capillarité dans les porosités. Le système a été maintenu en immersion pendant 1 minute, puis la surface de l'empilement de cellule a été séchée par une lame de  $\text{N}_2$ .

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une électrode poreuse, notamment pour dispositifs de stockage ou de production d'énergie électrique, ladite électrode étant une couche poreuse
- 5 comprenant au moins un matériau actif d'électrode P et un matériau oxyde conducteur électronique, ladite électrode étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 25 % et 60% en volume, de préférence entre 25 % et 50 %, ledit procédé de fabrication étant caractérisé en ce que :
- (a) on approvisionne au moins un précurseur d'un matériau oxyde conducteur
- 10 électronique, une suspension colloïdale, une pâte ou une préparation comprenant des particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode P, et optionnellement un substrat sachant que ledit substrat peut être un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, ou être un substrat intermédiaire,
- (b) on mélange ledit ou lesdits précurseur(s) d'un matériau oxyde conducteur
- 15 électronique et ladite suspension colloïdale ou ladite pâte ou ladite préparation comprenant des particules primaires, d'au moins un matériau actif d'électrode P approvisionnés à l'étape (a), de manière à former une mixture,
- (c) on forme une couche à partir de la mixture obtenue à l'issue de l'étape (b), par un
- 20 procédé sélectionné dans le groupe formé par : l'électrophorèse, un procédé d'impression, de préférence l'impression par jet d'encre ou l'impression flexographique, un procédé d'enduction, de préférence à la racle, au rouleau, au rideau, par trempage-retrait, ou à travers une filière en forme de fente, ou on forme un extrudat à partir de la mixture obtenue à l'issue de l'étape (b) par extrusion,
- (d) on sèche ladite couche obtenue à l'étape (c) de manière à obtenir une couche
- 25 séchée, le cas échéant, ladite couche séchée est séparée de son substrat intermédiaire après l'étape de séchage, et/ou on effectue un traitement thermique, de préférence sous atmosphère oxydante, de ladite couche séchée obtenue à la suite du séchage de l'étape (d) ou dudit extrudat obtenu à l'issue de l'étape (c) ;
- (e) on réalise la transformation du ou des précurseur(s) d'un matériau oxyde conducteur
- 30 électronique en matériau oxyde conducteur électronique,
- (f) on consolide ladite couche ou ledit extrudat obtenu(e) à l'issue de l'étape (e), par traitement thermique et/ou mécanique, de préférence par frittage, pour obtenir une électrode poreuse, de préférence mésoporeuse,
- étant entendu que les étapes (d), (e) et (f), de préférence les étapes (e) et (f), peuvent
- 35 être réalisées pendant une même étape de traitement thermique.

2. Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (b), est effectuée par mise en contact de la suspension colloïdale, de la pâte approvisionnée à l'étape (a) comprenant des particules primaires d'au moins un matériau actif d'électrode P avec une phase liquide comportant au moins un précurseur dudit matériau oxyde conducteur électronique, et en ce que ladite transformation du ou des précurseur(s) d'un matériau oxyde conducteur électronique en matériau oxyde conducteur électronique lors de l'étape (e), est réalisée par traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante.
- 10 3. Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'après l'étape (f) on imprègne les pores de ladite électrode poreuse, par un électrolyte, de préférence par une phase porteuse d'ions de lithium, d'ions de sodium ou d'ions de potassium sélectionnée dans le groupe formé par :
- 15 - un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium, de sodium ou de potassium ;
- un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique et d'au moins sel de lithium, de sodium ou de potassium ;
- un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique et d'au moins un sel de lithium, de sodium ou de potassium ;
- 20 - un polymère liquide ionique ;
- un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'au moins un sel de lithium, de sodium ou de potassium ; et
- un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la phase polymère, soit dans la structure poreuse de l'électrode poreuse,
- 25 ou par un polymère conducteur ionique, de préférence choisi parmi le polyoxyde d'éthylène (PEO), le polyacrylonitrile (PAN), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le poly(propylène carbonate) (PPC), le poly(éthylène carbonate) (PEC), le poly(vinyle carbonate) (PVC), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polypropylène glycol (PPG),
- 30 poly(vinylidène fluoride-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP), le polydiméthylsiloxane (PDMS), le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) et le poly(tri méthylène carbonate) (PTMC).
4. Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit ou lesdits précurseur(s) du matériau oxyde conducteur électronique est choisi parmi des sels organiques contenant
- 35

- un ou plusieurs éléments métalliques capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de former un oxyde conducteur électronique, et en ce que ladite transformation en matériau conducteur électronique est un traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, ces sels
- 5 organiques étant, de préférence, choisis parmi
- un alcoolate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique,
  - un nitrate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel

10 qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique,  - un oxalate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique, et
  - un acétate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique,
  - et/ou en ce que, de préférence, l'élément métallique est choisi parmi l'étain, le zinc, l'indium, le gallium, le molybdène ou un mélange de deux ou trois ou quatre ou cinq de

20 ces éléments,
- et/ou en ce que ledit matériau oxyde conducteur électronique est choisi parmi :
- l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), l'oxyde de zinc dopé par de l'aluminium ( $\text{ZnO:Al}$ , de préférence ayant un ratio molaire Zn : Al compris entre 1 : 0,015 et 1 : 0,05, l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de gallium ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ), l'oxyde de molybdène et de

25 strontium ( $\text{SrMoO}_3$ ), un mélange de deux de ces oxydes tel que l'oxyde d'indium-étain correspondant à un mélange d'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), un mélange de trois de ces oxydes, un mélange de quatre de ces oxydes, un mélange de cinq de ces oxydes ou un mélange de six de ces oxydes,  - les oxydes dopés à base d'oxyde de zinc, le dopage étant de préférence au gallium (Ga)

30 et/ou à l'aluminium (Al) et/ou au bore (B) et/ou au béryllium (Be), et/ou au chrome (Cr) et/ou au cérium (Ce) et/ou au titane (Ti) et/ou à l'indium (In) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au manganèse (Mn) et/ou au germanium (Ge) et/ou au molybdène (Mo),  - les oxydes dopés à base d'oxyde d'indium, le dopage étant de préférence à l'étain (Sn),

35 et/ou au gallium (Ga) et/ou au chrome (Cr) et/ou au cérium (Ce) et/ou au titane (Ti) et/ou à l'indium (In) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au

manganèse (Mn) et/ou au germanium (Ge) et/ou au molybdène (Mo),

- les oxydes d'étain dopés, le dopage étant de préférence à l'arsenic (As) et/ou au fluore (F) et/ou à l'azote (N) et/ou au niobium (Nb) et/ou au phosphore (P) et/ou à l'antimoine (Sb) et/ou à l'aluminium (Al) et/ou au titane (Ti), et/ou au gallium (Ga) et/ou au chrome (Cr) et/ou au cérium (Ce) et/ou à l'indium (In) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au manganèse (Mn) et/ou au germanium (Ge) et/ou au molybdène (Mo),

- les oxydes dopés à base d'oxyde de molybdène, le dopage étant de préférence à au lithium (Li) et/ou au sodium (Na) et/ou au potassium (K) et/ou au béryllium (Be) et/ou au magnésium (Mg) et/ou au calcium (Ca) et/ou au scandium (Sc) et/ou au titane (Ti) et/ou au vanadium (V) et/ou au chrome (Cr) et/ou au manganèse (Mn) et/ou au fer (Fe) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au zinc (Zn) et/ou au gallium (Ga) et/ou au germanium (Ge) et/ou à l'arsenic (As) et/ou au rubidium (Rb) et/ou au césium (Cs) et/ou à l'yttrium (Y) et/ou au zirconium (Zr), et/ou au strontium (Sr) et/ou au niobium (Nb) et/ou au tritium (T) et/ou au rhénium et/ou à l'iridium (Ir) et/ou au platine (Pt) et /ou à l'or (Au) et/ou au mercure (Hg) et/ou au plomb (Pb) et/ou au bismuth (Bi),

et/ou en ce que ledit matériau actif d'électrode P est un matériau actif d'électrode PC sélectionné dans le groupe (A) formé par :

- 20
- les oxydes  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  avec  $0 < x < 0,15$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$  où X est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, autres terres rares tels que Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, et où  $0 < x < 0,1$ ,  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  avec M = Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg ou un mélange de ces composés et où  $0 < x < 0,4$ ,  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ,
  - 25  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  avec  $0 \leq x < 0,15$ ,  $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$  avec  $x+y+z = 10$  ;
  - $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$  où  $0.6 \leq y \leq 0.85$ ;  $0 \leq x+y \leq 2$ ; et M est choisi parmi Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, and Sb ou un mélange de ces éléments ;  $\text{Li}_{1,20}\text{Nb}_{0,20}\text{Mn}_{0,60}\text{O}_2$  ;
  - 30 ○  $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_y\text{Me}_z\text{A}_p\text{O}_2$  où Me est au moins un métal de transition choisi parmi : Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, et où  $0.6 < x < 1$ ;  $0 < y < 0.5$ ;  $0.25 \leq z < 1$ ; avec  $A \neq \text{Me}$  et  $A \neq \text{Nb}$ , et  $0 \leq p \leq 0.2$  ;
  - $\text{Li}_x\text{Nb}_{y-a}\text{N}_a\text{M}_{z-b}\text{P}_b\text{O}_{2-c}\text{F}_c$  où  $1.2 < x \leq 1.75$ ;  $0 \leq y < 0.55$ ;  $0.1 < z < 1$ ;  $0 \leq a < 0.5$ ;  $0 \leq b < 1$ ;  $0 \leq c < 0.8$ ;
  - 35 et où M, N, et P sont chacun au moins un des éléments choisi dans le groupe constitué par Ti, Ta, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Y, Mo, Ru, Rh, Ce et Sb ;

- $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$  ;  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$  ;  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_2$  ;  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.27}\text{O}_2$  ;  
 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.43}\text{Co}_{0.27}\text{O}_2$  ;  $\text{Li}_{1.4}\text{Nb}_{0.2}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$  ;
- $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_y$  où  $0.00 \leq x \leq 1.52$ ;  $1.07 \leq y < 2.4$  ;  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  ;
- $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  où  $0 \leq x$  et  $y \leq 0.5$  ;  $\text{LiNi}_x\text{Ce}_z\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  où  $0 \leq x$  et  $y \leq 0.5$  et  $0$   
5  $\leq z$  ;
- les phosphates  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$  avec  
 $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou un mélange de ces différents éléments,  $\text{LiMPO}_4\text{F}$  avec  $M = \text{V}, \text{Fe},$   
 $\text{T}$  ou un mélange de ces différents éléments; les phosphates de formule  $\text{LiMM}'\text{PO}_4$ ,  
avec  $M$  et  $M'$  ( $M \neq M'$ ) sélectionnés parmi  $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{V}$  tels que le  $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}$   
10  $\text{PO}_4$  et où  $0 < x < 1$  ;
- $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{OF}$  ;  $\text{FeF}_3$  ;  $\text{LiMSO}_4\text{F}$  avec  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg}$  ;
- les oxysulfures de titane ( $\text{TiO}_y\text{S}_z$  avec  $z=2-y$  et  $0,3 \leq y \leq 1$ ), les oxysulfures de  
tungstène ( $\text{WO}_y\text{S}_z$  avec  $0.6 < y < 3$  et  $0.1 < z < 2$ ),  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuS}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  avec  $0 < x \leq 2$ ,  
 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$  avec  $0 < x \leq 1,7$ ,  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  avec  $0 < x \leq 1$ , les oxysulfures de titane et de lithium  
15  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  avec  $z=2-y$ ,  $0,3 \leq y \leq 1$  et  $0 < x \leq 1$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$  avec  $z=2-y$ ,  $0,3 \leq y \leq 1$  et  $0 < x \leq$   
 $1$ ,  $\text{Li}_x\text{CuS}$  avec  $0 < x \leq 1$ ,  $\text{Li}_x\text{CuS}_2$  avec  $0 < x \leq 1$ ,

ou dans le groupe (B) formé par:

- les oxydes de métaux de transition :
  - $\text{Na}_x\text{MO}_{2+z}$  avec  $M$  choisi parmi  $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Te}$  avec  $z$   
20  $\leq 0.3$  et  $0 < x \leq 1$ , de préférence  $0 < x < 0.44$  or  $0.44 \leq x \leq 0.67$  or  $0.67$   
 $< x \leq 1$  ;
  - $\text{Na}_x\text{M}_u\text{M}'_{v/2}\text{O}_{2+z}$  avec  $u + v = 2$  et  $M, M'$  choisis parmi  $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mn},$   
 $\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Te}$  avec  $z \leq 0.3$  et  $0 < x \leq 1$ , de préférence  $0 < x < 0.44$   
ou  $0.44 \leq x \leq 0.67$  ou  $0.67 < x \leq 1$  ;
  - $\text{Na}_x\text{M}_u\text{M}'_{v/3}\text{M}''_{w/3}\text{O}_{2+z}$  avec  $u + v + w = 3$  et  $M, M', M''$  choisis parmi  $\text{Mg},$   
25  $\text{Ca}, \text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Te}$  avec  $z \leq 0.3$  et  $0 < x \leq 1$ , de préférence  $0 <$   
 $x < 0.44$  ou  $0.44 \leq x \leq 0.67$  ou  $0.67 < x \leq 1$  ;
  - $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$  avec  $0.67 \leq x \leq 1.0$ ;  $0.5 \leq y \leq 0.7$  et  $0.1 \leq z \leq$   
 $0.3$  ;
- le bleu de prusse (prussian blue) et/ou les analogues de bleu de prusse  
connu(s) sous le sigle PBA de l'anglais « prussian blue analogs » :
  - $\text{Na}_x\text{M}^1[\text{M}^{2+}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^1$  étant un métal de transition ou un alliage de  
30 métaux de transition,  $\text{M}^{2+}$  étant un métal de transition, le métal de  
transition et l'alliage de métaux de transition étant choisis parmi le  $\text{Fe},$   
35  $\text{Ni}, \text{Co}$  et  $\text{Mn}$ , avec  $0 \leq x \leq 2$ ;  $y \leq 1$  et  $0 \leq n \leq 12$  ;
- les composés polyanioniques :

- $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ , tel que  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ;
- $\text{Na}_x\text{M}_3(\text{XO}_4)_2(\text{X}_2\text{O}_7)$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;
- 5 ○  $\text{Na}_x\text{M}(\text{X}_2\text{O}_7)$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;
- $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_2\text{F}_3$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;
- 10 ○  $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $0,07 \leq y \leq 0,12$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;
- $\text{Na}_x\text{M}_2\text{O}_2(\text{XO}_4)_2\text{F}$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;
- $\text{Na}_x\text{MXO}_4$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;
- 15 ou dans le groupe (C) formé par :
  - les oxydes de métaux de transition :
    - $\text{K}_x\text{MO}_{2+z}$  avec  $\text{M}$  choisi parmi  $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Te}$  avec  $z \leq 0.3$  et  $0 < x \leq 1$ , de préférence  $0 < x < 0.44$  or  $0.44 \leq x \leq 0.67$  or  $0.67 < x \leq 1$  ;
    - 20 ○  $\text{K}_x\text{M}_{u/2}\text{M}'_{v/2}\text{O}_{2+z}$  avec  $u + v = 2$  et  $\text{M}, \text{M}'$  choisis parmi  $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Te}$  avec  $z \leq 0.3$  et  $0 < x \leq 1$ , de préférence  $0 < x < 0.44$  ou  $0.44 \leq x \leq 0.67$  ou  $0.67 < x \leq 1$  ;
    - $\text{K}_x\text{M}_{u/3}\text{M}'_{v/3}\text{M}''_{w/3}\text{O}_{2+z}$  avec  $u + v + w = 3$  et  $\text{M}, \text{M}', \text{M}''$  choisis parmi  $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Te}$  avec  $z \leq 0.3$  et  $0 < x \leq 1$ , de préférence  $0 < x < 0.44$  ou  $0.44 \leq x \leq 0.67$  ou  $0.67 < x \leq 1$  ;
    - 25 ○  $\text{K}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$  avec  $0.67 \leq x \leq 1.0$ ;  $0.5 \leq y \leq 0.7$  et  $0.1 \leq z \leq 0.3$  ;
  - le bleu de prusse (prussian blue) et/ou les analogues de bleu de prusse connu(s) sous le sigle PBA de l'anglais « prussian blue analogs » :
    - $\text{K}_x\text{M}^1[\text{M}^{2'}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^1$  étant un métal de transition ou un alliage de métaux de transition,  $\text{M}^{2'}$  étant un métal de transition, le métal de transition et l'alliage de métaux de transition étant choisis parmi le  $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$  et  $\text{Mn}$ , , avec  $0 \leq x \leq 2$ ;  $y \leq 1$  et  $0 \leq n \leq 12$  ;
  - les composés polyanioniques :
    - $\text{K}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ , tel que  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ;

- $K_xM_3(XO_4)_2(X_2O_7)$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $M = V, Fe, Cr, Mn, Co, Ni$  ou  $Sc$  et  $X = P, S, As, Si, Mo$  ou  $W$  ;
- $K_xM(X_2O_7)$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $M = V, Fe, Cr, Mn, Co, Ni$  ou  $Sc$  et  $X = P, S, As, Si, Mo$  ou  $W$  ;
- 5 ○  $K_xM_2(XO_4)_2F_3$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $M = V, Fe, Cr, Mn, Co, Ni$  ou  $Sc$  et  $X = P, S, As, Si, Mo$  ou  $W$  ;
- $K_xM_2(XO_4)_2F_{3-y}O_y$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $M = V, Fe, Cr, Mn, Co, Ni$  ou  $Sc$  et  $0,07 \leq y \leq 0,12$  et  $X = P, S, As, Si, Mo$  ou  $W$  ;
- $K_xM_2O_2(XO_4)_2F$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $M = V, Fe, Cr, Mn, Co, Ni$  ou  $Sc$  et  $X = P, S, As, Si, Mo$  ou  $W$  ;
- 10 ○  $K_xMXO_4$  avec  $0 < x \leq 4$ ,  $M = V, Fe, Cr, Mn, Co, Ni$  ou  $Sc$  et  $X = P, S, As, Si, Mo$  ou  $W$  ;

et/ ou en ce que ledit matériau actif d'électrode P est un matériau actif d'électrode PA sélectionné dans le groupe (D) formé par :

- $Li_4Ti_5O_{12}$ ,  $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12}$  avec  $M = V, Zr, Hf, Nb, Ta$  et  $0 \leq x \leq 0,25$  ;
- les oxydes de niobium et les oxydes mixtes de niobium avec le titane, le germanium, le cérium ou le tungstène, et de préférence dans le groupe formé par :
  - $Nb_2O_{5\pm\delta}$ ,  $Nb_{12}WO_{33\pm\delta}$ ,  $Nb_{14}W_3O_{44\pm\delta}$ ,  $Nb_{18}W_{16}O_{93\pm\delta}$ ,  $Nb_{16}W_5O_{55\pm\delta}$  avec  $0 \leq \delta \leq 2$ ,  $LiNbO_3$ ,
  - $TiNb_2O_{7\pm\delta}$ ,  $Li_wTiNb_2O_7$  avec  $w \geq 0$ ,  $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7\pm\delta}$  ou  $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7\pm\delta}$  dans lesquels  $M^1$  et  $M^2$  sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de  $Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs$  et  $Sn$ ,  $M^1$  et  $M^2$  pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre, et dans lequel  $0 \leq w \leq 5$  et  $0 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y \leq 2$  et  $0 \leq \delta \leq 0,3$  ;
  - $La_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_7$  où  $0 < x < 0,5$  ;
  - $M_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_{7\pm\delta}$ 
    - dans lequel  $M$  est un élément dont le degré d'oxydation est +III, plus particulièrement  $M$  est au moins un des éléments choisi dans le groupe constitué de  $Fe, Ga, Mo, Al, B$ , et où  $0 < x \leq 0,20$  et  $-0,3 \leq \delta \leq 0,3$  ;  $Ga_{0,10}Ti_{0,80}Nb_{2,10}O_7$  ;  $Fe_{0,10}Ti_{0,80}Nb_{2,10}O_7$  ;
  - $M_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29\pm\delta}$ 
    - dans lequel  $M$  est un élément dont le degré d'oxydation est +III, plus particulièrement  $M$  est au moins un des éléments choisi dans le groupe constitué de  $Fe, Ga, Mo, Al, B$ , et où  $0 < x \leq 0,40$  et  $-0,3 \leq \delta \leq 0,3$  ;

- $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$  ou  $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$  dans lesquels
  - $M^1$  et  $M^2$  sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn,
  - 5 ○  $M^1$  et  $M^2$  pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
  - $M^3$  est au moins un halogène,
  - et dans lesquels  $0 \leq w \leq 5$  et  $0 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y \leq 2$  et  $z \leq 0,3$  ;
- $TiNb_2O_{7-z}M^3_z$  ou  $Li_wTiNb_2O_{7-z}M^3_z$  dans lesquels  $M^3$  est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci, avec  $0 \leq w \leq 5$  et  $0 < z \leq 0,3$  ;
- 10 ○  $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$ ,  $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$ ,  $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$ ,  $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$  dans lesquels
  - $M^1$  est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr,
  - 15 ○ K, Cs et Sn ;
  - $0 \leq w \leq 5$  et  $0 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y \leq 2$  et  $z \leq 0,3$  ;
- $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$ ,  $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$ ,  $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$ ,  $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$ , dans lesquels
  - $M^1$  et  $M^2$  sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb,
  - 20 ○ Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
  - $M^1$  et  $M^2$  pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
  - et dans lesquels  $0 \leq w \leq 5$  et  $0 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y \leq 2$  et  $z \leq 0,3$  ;
- $TiO_2$  ;  $TiO_xN_y$  avec  $x < 2$  et  $0 < y < 0,2$  ;
- 25 ○ LiSiTON, les oxynitrures à base d'étain et de silicium, et plus particulièrement la formulation  $SiSn_{0,87}O_{1,20}N_{1,72}$  et leurs formes lithiées ;
- les nitrures et oxynitrures de type  $MO_xN_y$  où M est au moins un élément choisi parmi Ge, Si, Sn, Zn, Co, Ni, Cu, Fe ou un mélange d'un ou plusieurs de ces éléments, et où  $x \geq 0$  et  $y \geq 0,3$  ;
- 30 ○  $Li_{3-x}M_xN$  avec M est au moins un élément choisi parmi Cu, Ni, Co ou un mélange d'un ou plusieurs de ces éléments et  $0 \leq x \leq 1$  ;
- $Li_{3-x}M_xN$  avec M étant du cobalt (Co) et  $0 \leq x \leq 0,5$  ;  $Li_{3-x}M_xN$  avec M étant du nickel (Ni) et  $0 \leq x \leq 0,6$  ;  $Li_{3-x}M_xN$  avec M étant du cuivre (Cu) et  $0 \leq x \leq 0,3$ .
- le phosphate de fer lithié, de formule typique  $LiFePO_4$  ;

- les oxynitrides mixtes de silicium et étain, de formule typique  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$  avec  $a>0$ ,  $b>0$ ,  $a+b\leq 2$ ,  $0<y\leq 4$ ,  $0<z\leq 3$ , appelés aussi SiTON, et en particulier le  $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$ ; ainsi que les oxynitrides-carbures de formule typique  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$  avec  $a>0$ ,  $b>0$ ,  $a+b\leq 2$ ,  $0<c<10$ ,  $0<y<24$ ,  $0<z<17$ ;
- 5 ○ les nitrures de type  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , en particulier avec  $x=3$  et  $y=4$ ;  $\text{Sn}_x\text{N}_y$ , en particulier avec  $x=3$  et  $y=4$ ,  $\text{Zn}_x\text{N}_y$ , en particulier avec  $x=3$  et  $y=2$ ;  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  avec  $0\leq x\leq 0,5$  pour  $\text{M}=\text{Co}$ ,  $0\leq x\leq 0,6$  pour  $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $0\leq x\leq 0,3$  pour  $\text{M}=\text{Cu}$ ;  $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$  avec  $\text{M}=\text{Co}$  ou  $\text{Fe}$  et  $0\leq x\leq 3$ .
- les oxydes  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ ,  $\text{SnSiO}_3$ ,  $\text{Li}_x\text{SiO}_y$  avec  $x\geq 0$  et  $2>y>0$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$  et  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{SnN}$  et leurs mélanges,
- 10 ○ les oxydes composites  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  comprenant entre 0% et 10% massique de carbone, de préférence le carbone étant choisi parmi le graphène et les nanotubes de carbone.

ou dans le groupe (E) formé par :

- 15 - les alliages à base de Si, Ge, Sn, Sb, Bi ou P et les alliages de ces différents composés
- les MXenes. Les MXenes constituent une classe de matériaux 2D de stoechiométrie de type  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$  avec M un métal de transition, de préférence choisi parmi Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W et X est choisi parmi C et/ou N et T une terminaison de surface choisie parmi F, Cl, I, Br, O, S, Se, Te, OH,  $\text{NH}_2$ ,  $1\leq n\leq 4$
- 20 - les matériaux à anode à conversion tels que
  - les oxydes de type  $\text{G}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{G}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{GTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , G étant Na ou K
  - les oxydes, sulfures, séléniures, phosphore des éléments suivants ou
  - 25 de leurs alliages : Si, Ge, Sn, Sb, Bi.

5. Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite électrode poreuse obtenue à l'issue de l'étape (f) présente une surface spécifique comprise entre  $10\text{ m}^2/\text{g}$  et  $500\text{ m}^2/\text{g}$  et/ou une épaisseur comprise entre  $2\text{ }\mu\text{m}$  et  $400\text{ }\mu\text{m}$ , de préférence entre  $2\text{ }\mu\text{m}$  et  $300\text{ }\mu\text{m}$ , plus préférentiellement entre  $3\text{ }\mu\text{m}$  et  $200\text{ }\mu\text{m}$ .

6. Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite électrode poreuse obtenue à l'issue de l'étape (f) présente une surface spécifique comprise entre  $10\text{ m}^2/\text{g}$  et  $500\text{ m}^2/\text{g}$ ; et/ou

une épaisseur comprise entre 2  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$  lorsque le substrat est un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, et/ou

une épaisseur comprise entre 25  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 50  $\mu\text{m}$  et 400  $\mu\text{m}$ , lorsque le substrat est un substrat intermédiaire.

5

7. Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que lorsque ledit substrat est un substrat intermédiaire, on sépare ladite couche dudit substrat intermédiaire à l'étape (d) après le séchage de ladite couche, pour former une plaque poreuse.

10

8. Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite suspension colloïdale ou pâte ou préparation approvisionnée à l'étape (a) comprend des additifs organiques, tels que des ligands, stabilisants, liants ou solvants organiques résiduels, et le traitement thermique de l'étape (d), de préférence sous atmosphère oxydante, de ladite couche séchée ou dudit extrudat obtenu à l'issue de l'étape (c) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, ou de ladite plaque poreuse selon la revendication 7, est effectué, étant entendu que ce traitement thermique et les étapes (d), (e) et (f), de préférence les étapes (e) et (f), peuvent être réalisées pendant une même étape de traitement thermique.

20

9. Electrode poreuse susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Procédé de fabrication d'un dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique, mettant en œuvre le procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une des revendications 1 à 8, ou mettant en œuvre une électrode poreuse selon la revendication 9.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique est sélectionnée dans le groupe formé par : les condensateurs, les supercondensateurs, les supercondensateurs hybrides tels que les supercondensateurs hybrides à ions de lithium, les supercondensateurs hybrides à ions de sodium, les supercondensateurs hybrides à ions de potassium, les cellules photovoltaïques, les cellules photoélectrochimiques et les batteries telles que les batteries à ions de lithium, les batteries à ions de sodium, les batteries à ions de potassium.

35

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, dans lequel ledit dispositif est d'une batterie à ions de lithium et on met en œuvre le procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon la revendication 4 en utilisant, comme matériau actif d'électrode P, un matériau actif d'électrode PC choisi dans le groupe (A) pour fabriquer une cathode, et/ou  
5 en utilisant un matériau actif d'électrode PA choisi dans le groupe (D) pour fabriquer une anode.

13. Procédé selon la revendication 10 ou 11, dans lequel ledit dispositif est d'une batterie à ions de sodium et on met en œuvre le procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon la revendication 4 en utilisant, comme matériau actif d'électrode P, un  
10 matériau actif d'électrode PC choisi dans le groupe (B) pour fabriquer une cathode, et/ou en utilisant un matériau actif d'électrode PA choisi dans le groupe (E) pour fabriquer une anode.

14. Procédé selon la revendication 10 ou 11, dans lequel ledit dispositif est d'une batterie à ions de potassium et on met en œuvre le procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon la revendication 4 en utilisant, comme matériau actif d'électrode P, un  
15 matériau actif d'électrode PC choisi dans le groupe (C) pour fabriquer une cathode, et/ou en utilisant un matériau actif d'électrode PA choisi dans le groupe (E) pour fabriquer une  
20 anode.

15. Procédé de fabrication d'une batterie mettant en œuvre le procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une des revendications 1 à 8, ou mettant en œuvre une électrode poreuse selon la revendication 9, dans lequel ladite électrode poreuse est  
25 imprégnée par un électrolyte, de préférence par une phase porteuse d'ions de lithium, d'ions de sodium, d'ions de potassium sélectionnée dans le groupe formé par :

- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium, de sodium ou de potassium ;
- un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique et d'au moins sel de lithium, de  
30 sodium ou de potassium ;
- un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique et d'au moins un sel de lithium, de sodium ou de potassium ;
- un polymère liquide ionique ;
- un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'au moins un sel de lithium, de  
35 sodium ou de potassium ; et
- un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la

phase polymère, soit dans la structure poreuse,  
ou par un polymère conducteur ionique de préférence choisi parmi le polyoxyde  
d'éthylène (PEO), le polyacrylonitrile (PAN), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le  
poly(propylène carbonate) (PPC), le poly(éthylène carbonate) (PEC), le poly(vinyle  
5 carbonate) (PVC), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polypropylène glycol (PPG),  
poly(vinylidène fluoride-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP), le polydimethylsiloxane  
(PDMS), le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) et le poly(tri méthylène carbonate) (PTMC).

16. Dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique susceptible d'être  
10 obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15.

17. Dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique selon la revendication  
16, caractérisé en ce que ce dispositif de stockage ou de production d'énergie électrique  
est un condensateur, un supercondensateur, un supercondensateur hybride tel qu'un  
15 supercondensateur hybride à ions de lithium, un supercondensateur hybride à ions de  
sodium, un supercondensateur hybride à ions de potassium, une cellule photovoltaïque,  
une cellule photoélectrochimique, ou une batterie telle qu'une batterie à ions de lithium, une  
batterie à ions de sodium ou une batterie à ions de potassium.

1/1

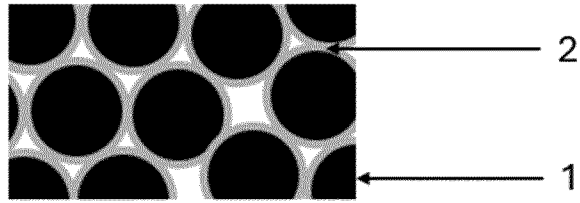


Figure 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2024/068181**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/04</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/131</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/136</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1391</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1397</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/485</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/58</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/054</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0565</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0566</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/02</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2023275779 A1 (I TEN [FR]) 05 January 2023 (2023-01-05) claims 11-24	9-17 1-8
A	US 2017350015 A1 (COJOCARU PAULA [IT] ET AL) 07 December 2017 (2017-12-07) paragraphs [0192] - [0194], [0204] - [0207]	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>26 August 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>10 September 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands (Kingdom of the)</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Dunn, Halina</b>  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/EP2024/068181</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2023275779	A1	05 January 2023	CA 3223351 A1	05 January 2023
				EP 4364213 A1	08 May 2024
				IL 309785 A	01 February 2024
				JP 2024528549 A	30 July 2024
				KR 20240027734 A	04 March 2024
				TW 202316712 A	16 April 2023
				WO 2023275779 A1	05 January 2023
-----					
US	2017350015	A1	07 December 2017	EP 3235027 A1	25 October 2017
				JP 2018508928 A	29 March 2018
				KR 20170097699 A	28 August 2017
				US 2017350015 A1	07 December 2017
				WO 2016097360 A1	23 June 2016
-----					

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/EP2024/068181

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b>					
INV.	H01M4/04	H01M4/131	H01M4/136	H01M4/1391	H01M4/1397
	H01M4/36	H01M4/485	H01M4/525	H01M4/58	H01M4/62
	H01M10/0525	H01M10/054	H01M10/0565	H01M10/0566	H01M4/02
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>					
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) <b>H01M</b>					
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) <b>EPO- Internal</b>					
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>					
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
X	WO 2023/275779 A1 (I TEN [FR]) 5 janvier 2023 (2023-01-05)				9 - 17
A	revendications 11-24 -----				1 - 8
A	US 2017/350015 A1 (COJOCARU PAULA [IT] ET AL) 7 décembre 2017 (2017-12-07) alinéas [0192] - [0194], [0204] - [0207] -----				1 - 8
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>					
* Catégories spéciales de documents cités:					
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent			"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international 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		
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date			"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		
"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)			"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		
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens			"&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée					
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
<b>26 août 2024</b>			<b>10/09/2024</b>		
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  <b>Dunn, Halina</b>		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/068181

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2023275779 A1	05-01-2023	CA 3223351 A1	05-01-2023
		EP 4364213 A1	08-05-2024
		IL 309785 A	01-02-2024
		JP 2024528549 A	30-07-2024
		KR 20240027734 A	04-03-2024
		TW 202316712 A	16-04-2023
		WO 2023275779 A1	05-01-2023
-----	-----	-----	-----
US 2017350015 A1	07-12-2017	EP 3235027 A1	25-10-2017
		JP 2018508928 A	29-03-2018
		KR 20170097699 A	28-08-2017
		US 2017350015 A1	07-12-2017
		WO 2016097360 A1	23-06-2016
-----	-----	-----	-----