

⑤④ Conteneur en un composite à matrice céramique revêtu.

②② Date de dépôt : 23.12.21.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE  
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société  
par actions simplifiée — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 29.12.23 Bulletin 23/52.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑦② Inventeur(s) : VILLERMAUX Franceline, Marguerite,  
Louise, IONICA BOUSQUET Costana, Mihaela et  
NONNET Emmanuel.

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE  
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société  
par actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.



## **Description**

### **Titre de l'invention : Conteneur en un composite à matrice céramique revêtu**

#### **Domaine technique**

- [0001] La présente invention se rapporte à un conteneur en un composite à matrice céramique, ou CMC, dont la surface des parois intérieures est recouverte pour plus de 80%, d'un revêtement comportant au moins une couche comportant un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al, et à l'utilisation dudit conteneur pour la fabrication d'une poudre d'oxydes comportant du lithium, en particulier un oxyde d'un métal ou de plusieurs métaux de transition lithiés.

#### **Technique antérieure**

- [0002] Les besoins en batteries lithium-ion sont en constante augmentation. Un bon nombre d'entre elles comportent une partie, en général la cathode, en un oxyde comportant du lithium, notamment un oxyde d'un métal ou de plusieurs métaux de transition lithiés, en particulier  $\text{LiFePO}_4$  (ou LPF),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (ou LMO), ou un oxyde de lithium- nickel-cobalt-manganèse (ou NMC).
- [0003] La cathode est en général fabriquée par mise en forme d'une poudre dudit oxyde d'un métal ou de plusieurs métaux de transition lithiés.
- [0004] Parmi les procédés classiques de fabrication desdites poudres, on trouve la réalisation d'un mélange d'oxydes et/ou de différents précurseurs d'oxydes, suivi d'un traitement thermique permettant de réaliser une synthèse en phase solide de l'oxyde d'un métal ou de plusieurs métaux de transition lithiés. Lors dudit traitement thermique, le mélange est disposé dans un conteneur, généralement appelé « sagger » en anglais. Les conditions de synthèse desdites poudres, ainsi que ledit mélange, en particulier les éléments contenant le lithium, sont particulièrement sollicitants pour le conteneur.
- [0005] Il existe un besoin pour augmenter la durée de vie desdits conteneurs.
- [0006] Un but de l'invention est de répondre, au moins partiellement, à ce besoin.

#### **Exposé de l'invention**

- [0007] Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'un conteneur en un composite à matrice céramique, ou CMC, la surface des parois intérieures dudit conteneur étant recouverte au moins partiellement, de préférence pour plus de 80%, et de préférence encore sur la totalité desdites parois intérieures, d'un revêtement comportant au moins une couche comportant un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al, ou un précurseur dudit oxyde cristallisé.
- [0008] Les inventeurs ont découvert que le conteneur selon invention présentait une dégradation plus faible lors de son utilisation, ce qui autorise une durée de vie plus im-

portante, et notamment un nombre plus important de cycles de fabrication de poudre d'oxyde d'un métal ou de plusieurs métaux de transition lithiés.

- [0009] Selon des modes de réalisation préférés mais non limitatifs de la présente invention, qui peuvent, le cas échéant, être combinés entre eux :
- [0010] – ledit oxyde cristallisé comporte également l'élément Si ;
- [0011] – ledit oxyde cristallisé est choisi parmi  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ ,  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$  et leurs mélanges ; en particulier  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ ,  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$  et leurs mélanges ;
- les fibres céramiques du composite à matrice céramique, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, sont choisies parmi les fibres comportant plus de 95% en masse, et de préférence sont constitués essentiellement, d'oxydes, de carbures, de nitrures, de carbone et leurs mélanges ;
- les fibres céramiques du composite à matrice céramique, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, sont choisies parmi les fibres :
- [0012] - comportant plus de 95% en masse d'oxydes, de préférence constitués essentiellement d'oxydes, et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 > 70\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
- [0013] - comportant plus de 95% en masse d'oxydes, de préférence constitués essentiellement d'oxydes, et présentant une analyse chimique telle que  $45\% < \text{SiO}_2 < 80\%$ , et de l'oxyde de fer, exprimé sous la forme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en une quantité telle que  $1\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 20\%$  et  $5\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 25\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
- [0014] - comportant plus de 95% en masse d'oxydes, de préférence constitués essentiellement d'oxydes, et présentant une analyse chimique telle que  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 65\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
- [0015] - comportant plus de 95% en masse de carbure de silicium, de préférence constitués essentiellement de carbure de silicium,
- [0016] - comportant plus de 95% en masse de carbone, de préférence constitués essentiellement de carbone,
- [0017] - et leurs mélanges ;
- [0018] – les fibres céramiques du composite à matrice céramique, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, sont choisies parmi les fibres composées pour plus de 95% en masse d'alumine, les fibres composées pour plus de 95% en masse de silice, les fibres composées pour plus de 95% en masse de mullite, les fibres composées pour plus de 95% en masse de mullite et de corindon, les fibres composées pour plus de 90% en masse de basalte, les fibres composées pour plus de 95% en masse de verre, les fibres

- composées pour plus de 95% en masse de carbure de silicium, les fibres composées pour plus de 95% en masse de carbone, et leurs mélanges ;
- la matrice du composite à matrice céramique est choisie parmi une matrice comportant plus de 95% en masse d'oxydes, de carbures, de nitrures, de sialons et leurs mélanges et notamment d'une matrice constituée essentiellement d'oxydes, de carbures, de nitrures, de sialons et leurs mélanges;
- [0019] – la matrice du composite à matrice céramique est choisie parmi une matrice
- comportant plus de 95% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 70\%$  en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
  - comportant plus de 95% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$  en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
  - comportant plus de 95% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 70\%$  en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
  - comportant plus de 95% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 70\%$  en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
  - comportant plus de 90% en masse de  $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiAlON}$  ;
  - le revêtement comporte au moins une couche comportant un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li, Al et Si ;
  - le revêtement est constitué pour plus de 15% en masse d'un ou de plusieurs oxydes cristallisés comportant au moins les éléments Li et Al ;
  - le revêtement contient un précurseur d'au moins un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al, de préférence choisi parmi une bayérite lithiée,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  et leurs mélanges ;
  - le revêtement présente la composition chimique suivante, en pourcentage en masse sur la base des oxydes :
- [0020] –  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} > 50\%$ , et
- $\text{Li}_2\text{O} : > 0,5\% \text{ et } < 30\%$ , et/ou
  - $\text{Al}_2\text{O}_3 : > 2\% \text{ et } < 80\%$ , et/ou
  - $\text{SiO}_2 : < 5\%$ , ou  $10\% < \text{SiO}_2 < 80\%$  ;
- [0021] – le revêtement est constitué pour plus de 90% en masse d'oxydes ;
- le revêtement présente une épaisseur supérieure à 50  $\mu\text{m}$  et/ou inférieure à 2000  $\mu\text{m}$  ;
- [0022] – la surface des parois intérieures est recouverte pour plus de 99% dudit revêtement ;

- le conteneur comporte un fond et au moins un côté.

[0023] L'invention concerne aussi l'utilisation dudit conteneur pour la fabrication d'une poudre d'oxydes comportant du lithium, en particulier un oxyde d'un métal ou de plusieurs métaux de transition lithiés.

### Définitions

- [0024] – Par « Composite à Matrice Céramique », ou « CMC », on entend classiquement un produit composé de fibres céramiques liées rigidement entre elles par une matrice céramique.
- Par « céramique », on entend un produit qui n'est ni métallique, ni organique. Dans le cadre de la présente invention, un verre d'oxydes et un matériau comprenant ou constitué par du carbone sont considérés comme des produits céramiques.
- Par « revêtement », on entend une ou plusieurs couches de matériau(x) de nature différente du support en CMC. Au moins une desdites couches, notamment la couche comportant un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al, peut être le résultat, en particulier après élévation de la température, de la réaction du support en CMC et d'un dépôt à la surface dudit CMC.
- Par « précurseur » d'un oxyde cristallisé, on entend un ou plusieurs matériaux, qui vont conduire après traitement thermique, de préférence sous air, à une température supérieure à 400°C, en particulier lors de la première utilisation du conteneur selon l'invention, éventuellement en combinaison avec un ou plusieurs éléments du CMC, audit oxyde cristallisé.
- Une « fibre » est un filament dont la longueur est supérieure à 5 fois son diamètre équivalent.
- Le « diamètre équivalent » d'une fibre est le diamètre d'un disque de même surface que sa section transversale à mi-longueur.
- Un « fil simple » est un assemblage de fibres qui, en section transversale, comporte plus de 10 et de préférence moins de 500 000 fibres, et dont la longueur est supérieure à 5 fois le diamètre.
- Un « fil assemblé » est un assemblage de fils.
- Un « sialon », SiAlON, est un composé d'oxynitrure d'au moins les éléments Si, Al et N, en particulier d'un composé respectant l'une des formules suivantes :
- [0025] –  $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v$ , dans laquelle :
- x est supérieur ou égal à 0, supérieur à 0,05, supérieur à 0,1 ou supérieur à 0,2, et inférieur ou égal à 1, inférieur ou égal à 0,8 ou inférieur ou égal à 0,4,

- y est supérieur ou égal à 0, ou supérieur à 0,1, supérieur à 0,3 ou supérieur à 0,5, et inférieur ou égal à 1,
  - u est supérieur à 0, supérieur à 0,1 ou supérieur à 0,2, et inférieur ou égal à 1 ou inférieur ou égal à 0,7,
  - v est supérieur à 0, supérieur à 0,1, supérieur à 0,2 ou supérieur à 0,5, ou supérieur à 0,7, et inférieur ou égal à 1,
  - $x+y > 0$ ,
- [0026] x, y, u et v étant des indices stœchiométriques et normalisés par rapport à celui qui est le plus élevé, rendu égal à 1 ;
- [0027] –  $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ , avec  $0 \leq x \leq 2$ , Me un cation choisi parmi les cations de lanthanides, Fe, Y, Ca, Li et leurs mélanges,  $0 \leq m \leq 12$ ,  $0 \leq n \leq 12$  et  $0 < n+m \leq 12$ , généralement appelés «  $\alpha'$ -SiAlON » ou « SiAlON- $\alpha'$  »
- Dans un souci de clarté, on utilise les formules chimiques des oxydes simples pour désigner les teneurs de ces oxydes dans une composition. Par exemple, «  $\text{SiO}_2$  » ou «  $\text{Al}_2\text{O}_3$  » désignent les teneurs en ces oxydes simples dans la composition considérée alors que « silice » et « alumine » sont utilisés pour désigner la présence effective des phases de ces oxydes constituées de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivement.
  - Sauf mention contraire, toutes les teneurs en oxydes sont des pourcentages massiques sur la base des oxydes. Une teneur massique d'un oxyde d'un élément métallique se rapporte à la teneur totale de cet élément exprimée sous la forme de l'oxyde le plus stable, selon la convention habituelle de l'industrie.
  - $\text{HfO}_2$  n'est pas chimiquement dissociable de  $\text{ZrO}_2$ . Cependant, selon la présente invention,  $\text{HfO}_2$  n'est pas ajouté volontairement.  $\text{HfO}_2$  ne désigne donc que les impuretés inévitables d'oxyde d'hafnium, cet oxyde étant toujours naturellement présent dans les sources de zircone à des teneurs massiques généralement inférieures à 5%, généralement inférieures à 2%. Par souci de clarté, on peut désigner indifféremment la teneur totale en oxyde de zirconium et en traces d'oxyde d'hafnium par «  $\text{ZrO}_2$  » ou par «  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$  ».
  - La somme de teneurs d'oxydes n'implique pas la présence de tous ces oxydes.
  - « comporter » ou « comprendre » doivent être interprétés de manière non limitative, dans le sens où d'autres éléments que ceux indiqués peuvent être présents.

## Description détaillée

### CMC

- [0028] Un CMC est classiquement un produit composé de fibres céramiques liés rigidement

entre elles par une matrice céramique.

[0029] De préférence, les fibres céramiques, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, sont choisies parmi les fibres comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes, de carbures, de nitrures, de carbone et leurs mélanges.

[0030] De préférence, les fibres céramiques, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, sont choisies parmi les fibres :

- [0031] – comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 > 70\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 > 80\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 > 90\%$ , voire  $\text{SiO}_2 > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 > 45\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 > 50\%$  et  $\text{SiO}_2 < 80\%$ , et de l'oxyde de fer, exprimé sous la forme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en une quantité telle que  $1\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 20\%$  et  $5\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 25\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 65\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$ , voire  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 80\%$ , voire  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$ , voire  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 95\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse de carbure de silicium,
- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse de carbone,
- et leurs mélanges.

[0032] Dans un mode de réalisation, les fibres céramiques, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, sont choisies parmi les fibres composées pour plus de 95%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% en masse d'alumine, les fibres composées pour plus de 95%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% en masse de silice, de préférence composées pour plus de 95%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% en masse de silice

amorphe, les fibres composées pour plus de 95%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% en masse de mullite, les fibres composées pour plus de 95%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% en masse de mullite et de corindon, les fibres composées pour plus de 90%, de préférence pour plus de 95%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% en masse de basalte, les fibres composées pour plus de 95%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% en masse de verre, de préférence lavé, les fibres composées pour plus de 95%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% en masse de carbure de silicium, les fibres composées pour plus de 95%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% en masse de carbone et leurs mélanges.

[0033] De préférence, la matrice du CMC est choisie parmi une matrice comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes, de carbures, de nitrures, de sialons et leurs mélanges.

[0034] De préférence, la matrice du CMC est choisie parmi une matrice :

- [0035] – comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 70\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 80\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 90\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 95\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 98\%$ , voire  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 80\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 95\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 98\%$ , voire  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 70\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 80\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 90\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 95\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 98\%$ , voire  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 99\%$ , en pourcentage en

- masse sur la base des oxydes,
- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 70\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 80\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 90\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 95\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 98\%$ , voire  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
  - comportant plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99% en masse de  $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiAlON}$ . Dans un mode de réalisation, notamment lorsque la matrice comporte plus de 50%, de préférence plus de 60%, de préférence plus de 70%, de préférence plus de 80% en masse de  $\text{SiC}$ , le complément à  $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiAlON}$  dans ladite matrice comprend du silicium métallique, de préférence ledit complément est constitué pour plus de 70% de préférence pour plus de 80%, de préférence pour plus de 90% en masse, de silicium métallique.
- [0036] Dans un mode de réalisation, le CMC est tel que les fibres dudit CMC, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, comportent plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentent une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 > 70\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 > 80\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 > 90\%$ , voire  $\text{SiO}_2 > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes, et la matrice dudit CMC est choisie parmi une matrice :
- [0037] – comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 70\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 80\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 90\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 95\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 98\%$ , voire  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
  - comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 80\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 95\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 98\%$ , voire  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,

- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 70\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 80\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 90\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 95\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 98\%$ , voire  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 70\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 80\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 90\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 95\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 98\%$ , voire  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes.

[0038] Dans un mode de réalisation, le CMC est tel que les fibres dudit CMC, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, comportent plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentent une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 > 45\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 > 50\%$  et  $\text{SiO}_2 < 80\%$ , et de l'oxyde de fer, exprimée sous la forme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en une quantité telle que  $1\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 20\%$  et  $5\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 25\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes, et la matrice dudit CMC est choisie parmi une matrice :

- [0039] – comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 70\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 80\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 90\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 95\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 98\%$ , voire  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 80\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 95\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 98\%$ , voire  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
  - comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse

d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 70\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 80\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 90\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 95\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 98\%$ , voire  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,

- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 70\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 80\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 90\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 95\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 98\%$ , voire  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes.

[0040] Dans un mode de réalisation, le CMC est tel que les fibres dudit CMC, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, comportent plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentent une analyse chimique telle que  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 65\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$ , voire  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 80\%$ , voire  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$ , voire  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 95\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes, et la matrice dudit CMC est choisie parmi une matrice :

- [0041] – comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 70\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 80\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 90\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 95\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 98\%$ , voire  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 80\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 95\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 98\%$ , voire  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 70\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 80\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 90\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 95\%$ , de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 98\%$ , voire  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 99\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes,

- +ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub> > 98%, voire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub> > 99%, en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
- comportant plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO > 70%, de préférence SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO > 80%, de préférence SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO > 90%, de préférence SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO > 95%, de préférence SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO > 98%, voire SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO > 99%, en pourcentage en masse sur la base des oxydes,
  - comportant plus de 85%, de préférence plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99% en masse de SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiAlON. Dans un mode de réalisation, notamment lorsque la matrice comporte plus de 50%, de préférence plus de 60%, de préférence plus de 70%, de préférence plus de 80% en masse de SiC, le complément à SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiAlON comprend du silicium métallique, de préférence ledit complément est constitué pour plus de 70% de préférence pour plus de 80%, de préférence pour plus de 90% en masse, de silicium métallique.
- [0042] Dans un mode de réalisation, le CMC est tel que les fibres dudit CMC, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, comportent plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse de carbure de silicium, et la matrice dudit CMC est choisie parmi une matrice comportant plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99% en masse de SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiAlON. Dans un mode de réalisation, notamment lorsque la matrice comporte plus de 50%, de préférence plus de 60%, de préférence plus de 70%, de préférence plus de 80% en masse de SiC, le complément à SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiAlON dans ladite matrice comprend du silicium métallique, de préférence ledit complément est constitué pour plus de 70% de préférence pour plus de 80%, de préférence pour plus de 90% en masse, de silicium métallique.
- [0043] Dans un mode de réalisation, le CMC est tel que les fibres dudit CMC, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, comportent plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse de carbone, et la matrice dudit CMC est choisie parmi une matrice comportant plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99% en masse de SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiAlON. Dans un mode de réalisation, notamment lorsque la matrice comporte plus de 50%, de préférence plus de 60%, de préférence plus de 70%,

de préférence plus de 80% en masse de SiC, le complément à SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiAlON dans ladite matrice comprend du silicium métallique, de préférence ledit complément est constitué pour plus de 70% de préférence pour plus de 80%, de préférence pour plus de 90% en masse, de silicium métallique.

[0044] Dans un mode de réalisation, le CMC est tel que les fibres dudit CMC, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, comportent plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,5% en masse d'oxydes et présentent une analyse chimique telle que SiO<sub>2</sub> > 70%, de préférence SiO<sub>2</sub> > 80%, de préférence SiO<sub>2</sub> > 90%, voire SiO<sub>2</sub> > 99%, en pourcentage en masse sur la base des oxydes, et la matrice dudit CMC est choisie parmi une matrice comportant plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99% en masse de SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiAlON. Dans un mode de réalisation, notamment lorsque la matrice comporte plus de 50%, de préférence plus de 60%, de préférence plus de 70%, de préférence plus de 80% en masse de SiC, le complément à SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiAlON dans ladite matrice comprend du silicium métallique, de préférence ledit complément est constitué pour plus de 70% de préférence pour plus de 80%, de préférence pour plus de 90% en masse, de silicium métallique.

[0045] De préférence, et quel que soit le mode de réalisation décrit précédemment, le CMC comporte une ou plusieurs caractéristiques optionnelles suivantes :

- [0046] – le CMC est fritté. Dans un mode de réalisation, le frittage peut s'effectuer lors de la première utilisation (autrement dit *in situ*) ;
- le CMC présente une porosité ouverte, mesurée par imbibition, selon le principe de la poussée d'Archimède, supérieure à 15%, de préférence supérieure à 20%, de préférence supérieure à 25%, de préférence supérieure à 30% et de préférence inférieure à 45%, de préférence inférieure à 40% ;
- le CMC comporte plus de 30%, de préférence plus de 40%, de préférence plus de 50%, de préférence plus de 60% et/ou moins de 70% en volume de fibres, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés ;
- les fibres sont regroupées sous la forme de fils, un fil comportant typiquement plusieurs centaines à plusieurs milliers de fibres ;
- les fibres, de préférence les fils, présentent une longueur supérieure à 50 mm, voire supérieure à 100 mm ;
- Dans un mode de réalisation préféré, les fibres, de préférence les fils sont arrangés sous la forme d'un tissu (présentant des fils de trame et des fils de chaîne) d'une nappe (non tissée), d'un tricot (simple maille ou renforcé avec des fibres et/ou fils unidirectionnels), d'une tresse ou sous la forme d'un objet dont les fibres et/ou fils sont apposés les uns contre les autres (enroulement fi-

lamentaire ou ESF (« Engineered Speciality Fabrics » en anglais).

[0047] Tous les procédés de fabrication permettant d'obtenir un CMC peuvent être mis en œuvre.

[0048] Le procédé de fabrication peut en particulier comprendre les étapes suivantes ;

- [0049] – imprégnation d'un ensemble de tissus ou de nappes, de préférence de tissus ou de nappes de fils, au moyen d'une barbotine apte à former une matrice après séchage et/ou frittage ;
- empilement desdits tissus et/ou nappes, ledit empilement pouvant être réalisé par pressage, ou sous vide.

[0050] Les tissus ou les nappes peuvent être empilés de manière à ce que les fils des différents tissus ou nappes présentent sensiblement tous la même direction, ou des directions différentes, par exemple à 45°, en fonction notamment des propriétés mécaniques recherchées.

### **Revêtement**

[0051] Le revêtement comporte au moins une couche comportant un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al. Ledit oxyde peut également comporter de manière optionnelle et préférentielle Si.

[0052] De préférence, ledit oxyde cristallisé présente une température de fusion supérieure à la température maximale atteinte lors de la fabrication de la poudre lithiée, en particulier de la poudre d'oxyde de métaux de transition lithiés.

[0053] De préférence ledit oxyde cristallisé est choisi parmi  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ ,  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$  et leurs mélanges, de préférence parmi  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ ,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  et leurs mélanges. De préférence encore, ledit oxyde cristallisé est choisi parmi  $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ ,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  et leurs mélanges.

[0054] Les inventeurs ont mis en évidence que la résistance à la dégradation recherchée peut être obtenue pour des quantités faibles dudit oxyde cristallisé dans le revêtement, en particulier dans un intervalle de 15% à 25% poids, notamment en cas d'utilisation d'un précurseur dudit oxyde cristallisé ne comportant pas Al (Al provenant dans ce cas du CMC).

[0055] De préférence, le revêtement comporte au moins deux couches, au moins une desdites couches comportant un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al, par exemple une couche comprenant  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , de préférence constituée essentiellement par  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , et une couche comprenant un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li, Si et Al, de préférence le composé cristallisé  $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ .

[0056] Par exemple, ladite couche comprenant le composé comportant au moins les éléments Li, Si et Al (de préférence un composé cristallisé  $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ ) se situe entre ladite couche comportant un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al (de préférence une couche de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) et le CMC.

- [0057] Selon un mode de réalisation, le revêtement est constitué pour plus de 15%, de préférence pour plus de 20%, de préférence pour plus de 25%, en masse d'un ou de plusieurs oxydes cristallisés comportant au moins les éléments Li et Al et éventuellement Si.
- [0058] Selon un mode de réalisation, le revêtement est constitué pour plus de 30%, de préférence pour plus de 40%, de préférence pour plus de 50%, de préférence pour plus de 60%, de préférence pour plus de 70%, de préférence pour plus de 80%, de préférence encore pour plus de 90%, de préférence pour plus de 95%, ou même de préférence pour plus de 98%, en masse d'un ou de plusieurs oxydes cristallisés comportant au moins les éléments Li et Al et éventuellement Si. De préférence encore, le revêtement est constitué essentiellement d'un ou de plusieurs oxydes cristallisés comportant au moins les éléments Li et Al et éventuellement Si.
- [0059] Dans un mode de réalisation, le revêtement contient un précurseur d'au moins un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al et éventuellement Si. Dans ledit mode de réalisation, ledit au moins un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al et éventuellement Si sera formé ultérieurement par élévation de la température, par exemple lors de la première utilisation
- [0060] Dans un mode de réalisation, au moins une partie de l'Al et/ou au moins une partie de Si de l'oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al et éventuellement Si, provient du CMC, notamment par réaction avec Li par élévation de la température, par exemple lors de la première utilisation.
- [0061] De préférence, le revêtement présente la composition chimique suivante, en pourcentage en masse sur la base des oxydes :
- [0062] –  $\text{Li}_2\text{O}$  : > 0,5%, de préférence > 1%, de préférence > 2%, de préférence > 3%, et de préférence < 30%, de préférence < 25%, et/ou
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  : > 2%, de préférence > 4%, de préférence > 6%, de préférence > 8%, de préférence > 10%, de préférence > 12%, et de préférence < 80%, et/ou
- $\text{SiO}_2$  : dans un mode de réalisation < 5%. Dans un mode de réalisation, > 10%, de préférence > 15%, de préférence > 20%, de préférence > 25%, de préférence > 30%, et de préférence < 80%, de préférence < 75%, de préférence < 70%, et
- $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O}$  > 50%, de préférence > 60%, de préférence > 70%, voire > 80%, voire > 90%.
- [0063] De préférence, le revêtement est constitué pour plus de 90%, de préférence pour plus de 95%, de préférence pour plus de 98%, de préférence pour plus de 99%, de préférence pour plus de 99,5% en masse d'oxydes. De préférence le revêtement est essentiellement constitué d'oxydes.
- [0064] L'épaisseur dudit revêtement est de préférence supérieure à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence su-

périeure à 100  $\mu\text{m}$  (micromètres), de préférence supérieure à 200  $\mu\text{m}$ , de préférence supérieure à 300  $\mu\text{m}$ , voire supérieure à 400  $\mu\text{m}$ , voire supérieure à 500  $\mu\text{m}$ , voire supérieure à 600  $\mu\text{m}$  et/ou de préférence inférieure à 2000  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 1500  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 1000  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 800  $\mu\text{m}$ .

[0065] De préférence, la surface des parois intérieures recouvertes comprend le fond du conteneur et la partie des côtés se trouvant au contact dudit fond. Autrement dit, le revêtement s'étend sur la partie inférieure des côtés du conteneur, le conteneur étant considéré dans sa position de fonctionnement, ladite partie étant celle en contact avec les poudres lors de l'utilisation dudit conteneur.

[0066] De préférence, la surface des parois intérieures du conteneur est recouverte pour plus de 85%, de préférence pour plus de 90%, de préférence pour plus de 95%, de préférence pour plus de 96%, de préférence pour plus de 98%, de préférence pour plus de 99%, dudit revêtement. De préférence le revêtement s'étend sur sensiblement la totalité de la surface des parois intérieures du conteneur.

[0067] De préférence, au moins une partie, de préférence la totalité de la surface de la paroi extérieure du fond du conteneur est recouverte du revêtement.

[0068] Dans un mode de réalisation, plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 99% de la surface totale des parois du conteneur est recouverte du revêtement.

[0069] De préférence, le revêtement a subi un traitement thermique avant son utilisation, la température maximale atteinte lors dudit traitement thermique étant de préférence supérieure à 900°C, de préférence supérieure à 950°C et inférieure à la température de dégradation du CMC.

[0070] Dans le cas d'un CMC comportant des fibres, éventuellement assemblées sous forme de fils, présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 > 80\%$  en masse, la température maximale atteinte lors dudit traitement thermique est de préférence inférieure à 1000°C.

[0071] Dans le cas d'un CMC comportant des fibres, éventuellement assemblées sous forme de fils, présentant une analyse chimique telle que  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 65\%$  ou comportant des fibres, éventuellement assemblées sous forme de fils, comportant plus de 95% de carbure de silicium, la température maximale atteinte lors dudit traitement thermique est de préférence inférieure à 1300°C.

[0072] De préférence le temps de maintien à ladite température maximale est supérieur à 5 heures, de préférence supérieur à 8 heures et inférieur à 20 heures, de préférence inférieur à 15 heures.

[0073] La mise en œuvre d'un traitement thermique permet avantageusement d'améliorer considérablement l'adhésion du revêtement.

[0074] Ledit traitement thermique peut également permettre d'obtenir au moins un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al présent dans le revêtement, en

particulier à partir d'un précurseur dudit oxyde et/ou lorsque au moins une partie de Al provient du CMC.

[0075] Le revêtement peut être appliqué sur au moins une partie de la surface des parois intérieures du conteneur selon toute technique connue de l'homme du métier, en particulier par application au pinceau, par pulvérisation, en particulier une pulvérisation humide, par imprégnation sous vide.

[0076] Dans une variante, des précurseurs dudit oxyde sont appliqués sur au moins une partie des surfaces des parois du conteneur puis transformés en ledit oxyde, par exemple à l'aide d'un traitement thermique.

[0077] De préférence, les précurseurs dudit oxyde sont choisis parmi :

- [0078] – une bayérite lithiée,
- $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , Al provenant dans ce cas du CMC (l'oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al pouvant alors être  $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ ),
- et leurs mélanges.

### **Conteneur**

[0079] Le conteneur peut présenter une forme quelconque.

[0080] Le périmètre dudit conteneur selon l'invention peut être choisi parmi un polygone, en particulier un rectangle et un carré, un cercle ou une ellipse.

[0081] De préférence, le conteneur selon l'invention comporte un fond et au moins un côté, le fond et le au moins un côté présentant de préférence une épaisseur moyenne inférieure à 20 mm, de préférence encore inférieure à 15 mm, voire inférieure à 10 mm, et/ou de préférence supérieure à 2 mm, de préférence supérieure à 4 mm, de préférence encore supérieure à 5 mm.

[0082] Dans un mode de réalisation, le fond dudit conteneur présente une épaisseur plus importante que celle de son côté, de préférence 10% supérieure, de préférence 20% supérieure, de préférence 30% supérieure.

[0083] Dans un mode de réalisation, le fond et le côté dudit conteneur présentent une différence d'épaisseur inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%. De préférence, dans ledit mode de réalisation, le fond dudit conteneur présente une épaisseur sensiblement identique à celle de son côté.

[0084] Dans un mode de réalisation, l'épaisseur des parois n'est pas constante. De préférence, l'épaisseur des côtés est plus importante du côté du fond de conteneur. De préférence, la partie des côtés se trouvant au contact du fond du conteneur présente une épaisseur supérieure de 10% à l'épaisseur de la partie des côtés situés à l'opposé du fond du conteneur.

[0085] Dans un mode de réalisation, le conteneur selon l'invention présente une longueur, c'est-à-dire une plus grande longueur inférieure à 500 mm, de préférence inférieure à 400 mm, ou/ou de préférence supérieure à 100 mm, de préférence supérieure à 200

mm, et une largeur, c'est-à-dire la plus petite dimension mesurée perpendiculairement à la longueur inférieure à 500 mm, de préférence inférieure à 400 mm, ou/ou de préférence supérieure à 100 mm, de préférence supérieure à 200 mm.

- [0086] Dans un mode de réalisation, le conteneur peut être compartimenté en au moins deux parties, lesdites au moins deux parties pouvant être séparées par un espace permettant la circulation des gaz lors du traitement thermique visant à synthétiser les poudres comportant de l'oxyde de lithium, en particulier un oxyde d'un métal ou de plusieurs métaux de transition lithiés.
- [0087] Dans un mode de réalisation, l'angle entre le fond du conteneur et ledit au moins un côté est égal à 90°. Dans un mode de réalisation ledit angle est supérieur à 90° et inférieur à 100°.
- [0088] Dans un mode de réalisation, le conteneur selon l'invention présente un diamètre inférieur à 500 mm, de préférence inférieur à 400 mm, ou/ou de préférence supérieur à 100 mm, de préférence supérieur à 200 mm.
- [0089] De préférence, le conteneur selon l'invention présente un volume supérieur à 0,1 litre, de préférence supérieur à 1 litre, de préférence supérieur à 2 litres, de préférence supérieur à 3 litres et/ou de préférence inférieur à 25 litres, de préférence inférieur à 20 litres, de préférence inférieur à 15 litres.
- [0090] Dans un mode de réalisation, le fond et les côtés en CMC du conteneur selon l'invention forment un ensemble monolithique. Autrement dit, lesdits fond et côtés sont une seule et même pièce, le raccordement entre le fond et les côtés comportant un rayon, de préférence supérieur à 5 mm, de préférence supérieur à 10 mm, de préférence supérieur à 20 mm.
- [0091] Dans un mode de réalisation, le conteneur est un assemblage de différentes parties en CMC, par exemple des plaques en un CMC, la liaison entre lesdites différentes parties pouvant notamment être réalisées à l'aide d'assemblage de type tenon-mortaise, et/ou d'assemblage en suspente, et/ou d'encastrement (utilisant notamment des encoches ou des rainures), et/ou de chevilles métalliques ou céramiques, et/ou de vis métalliques ou céramiques et/ou de rivets métalliques ou céramiques, et/ou de clavettes métalliques ou céramiques.

## Revendications

- [Revendication 1] Conteneur en un composite à matrice céramique, la surface des parois intérieures dudit conteneur étant recouverte au moins partiellement, de préférence pour plus de 80%, d'un revêtement comportant au moins une couche comportant un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al ou un précurseur dudit oxyde cristallisé.
- [Revendication 2] Conteneur selon la revendication précédente dans lequel l'oxyde cristallisé comporte en outre l'élément Si.
- [Revendication 3] Conteneur selon l'une des revendications précédentes, ledit oxyde cristallisé étant choisi parmi  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ ,  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$  et leurs mélanges.
- [Revendication 4] Conteneur selon l'une des revendications précédentes dans lequel les fibres céramiques du composite à matrice céramique, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, sont choisies parmi les fibres comportant plus de 95% en masse d'oxydes, de carbures, de nitrures, de carbone et leurs mélanges.
- [Revendication 5] Conteneur selon la revendication précédente dans lequel les fibres céramiques du composite à matrice céramique, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, sont choisies parmi les fibres :
- comportant plus de 95% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 > 70\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes, ou
  - comportant plus de 95% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $45\% < \text{SiO}_2 < 80\%$ , et de l'oxyde de fer, exprimé sous la forme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en une quantité telle que  $1\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 20\%$  et  $5\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 25\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes, ou
  - comportant plus de 95% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 65\%$ , en pourcentage en masse sur la base des oxydes, ou
  - comportant plus de 95% en masse de carbure de silicium, ou
  - comportant plus de 95% en masse de carbone,
  - et leurs mélanges.
- [Revendication 6] Conteneur selon la revendication précédente dans lequel les fibres céramiques du composite à matrice céramique, éventuellement assemblées sous forme de fils simples et/ou assemblés, sont choisies parmi les fibres composées pour plus de 95% en masse d'alumine, les fibres composées

pour plus de 95% en masse de silice, les fibres composées pour plus de 95% en masse de mullite, les fibres composées pour plus de 95% en masse de mullite et de corindon, les fibres composées pour plus de 90% en masse de basalte, les fibres composées pour plus de 95% en masse de verre, les fibres composées pour plus de 95% en masse de carbure de silicium, les fibres composées pour plus de 95% en masse de carbone, et leurs mélanges.

[Revendication 7]

Conteneur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la matrice du composite à matrice céramique est choisie parmi une matrice comportant plus de 95% en masse d'oxydes, de carbures, de nitrures, de sialons et leurs mélanges.

[Revendication 8]

Conteneur selon la revendication précédente dans lequel la matrice du composite à matrice céramique est choisie parmi une matrice

- comportant plus de 95% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{MgO} > 70\%$  en pourcentage en masse sur la base des oxydes, ou
- comportant plus de 95% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$  en pourcentage en masse sur la base des oxydes, ou
- comportant plus de 95% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 > 70\%$  en pourcentage en masse sur la base des oxydes, ou
- comportant plus de 95% en masse d'oxydes et présentant une analyse chimique telle que  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} > 70\%$  en pourcentage en masse sur la base des oxydes, ou
- comportant plus de 90% en masse de  $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiAlON}$ .

[Revendication 9]

Conteneur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le revêtement :

- comporte au moins une couche comportant un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li, Al et Si, et/ou
- est constitué pour plus de 15% en masse d'un ou de plusieurs oxydes cristallisés comportant au moins les éléments Li et Al, et/ou
- contient un précurseur d'au moins un oxyde cristallisé comportant au moins les éléments Li et Al, et/ou
- présente la composition chimique suivante, en pourcentage en

masse sur la base des oxydes :

- $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} > 50\%$ , et
  - $\text{Li}_2\text{O} : > 0,5\%$  et  $< 30\%$ , et/ou
  - $\text{Al}_2\text{O}_3 : > 2\%$  et  $< 80\%$ , et/ou
  - $\text{SiO}_2 : < 5\%$ , ou  $10\% < \text{SiO}_2 < 80\%$ , et/ou
- est constitué pour plus de 90% en masse d'oxydes, et/ou
  - présente une épaisseur supérieure à 50  $\mu\text{m}$  et/ou inférieure à 2000  $\mu\text{m}$ .

- [Revendication 10] Conteneur selon la revendication précédente dans lequel le précurseur de l'oxyde cristallisés comportant au moins les éléments Li et Al est choisi parmi :
- Une bayérite lithiée,
  - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,
  - et leurs mélanges.
- [Revendication 11] Conteneur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la surface des parois intérieures est recouverte pour plus de 99% dudit revêtement.
- [Revendication 12] Conteneur selon l'une des revendications précédentes comportant un fond et au moins un côté.
- [Revendication 13] Utilisation d'un conteneur selon l'une des revendications précédentes, pour la fabrication d'une poudre d'oxyde comportant du lithium, en particulier un oxyde d'un métal ou de plusieurs métaux de transition lithiés.

# RAPPORT DE RECHERCHE

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

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**CN 108 302 942 A (ZHU XINGYU; LI JUNXIU)  
20 juillet 2018 (2018-07-20)**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT