

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une électrode poreuse, ladite électrode comprenant une
5 couche déposée sur un substrat, ladite couche étant exempte de liant et présentant une porosité supérieure à 30% en volume, et de préférence inférieure à 50% en volume, et des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm, ledit procédé étant caractérisé en ce que :
 - 10 (a) on approvisionne une suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules d'au moins un matériau P de diamètre primaire moyen D_{50} inférieur ou égal à 80 nm, et de préférence inférieur ou égal à 50 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen compris entre 80 nm et 300 nm (de préférence entre 100 nm à 200 nm),
 - 15 (b) on approvisionne un substrat,
 - (c) on dépose sur ledit substrat une couche d'électrode poreuse, de préférence mésoporeuse par électrophorèse, par le procédé d'impression par jet d'encre, par raclage, par enduction au rouleau, par enduction au rideau ou par dip-coating, à partir de ladite suspension colloïdale approvisionnée à
20 l'étape (a),
 - (d) on sèche ladite couche obtenue à l'étape (c), de préférence sous un flux d'air,
 - (e) optionnellement, consolidation de la couche d'électrode poreuse, de préférence mésoporeuse obtenue à l'étape (d) par pressage et/ou
25 chauffage.
2. Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon la revendication 1, dans lequel :
 - 30 (a1) on approvisionne une suspension colloïdale comportant des nanoparticules d'au moins un matériau P de diamètre primaire moyen D_{50} inférieur ou égal à 80 nm, et de préférence inférieur ou égal à 50 nm ;
 - (a2) on déstabilise les nanoparticules présentes dans la dite suspension colloïdale de manière à former des agrégats ou des agglomérats de particules de diamètre moyen compris entre 80 nm et 300 nm, de
35 préférence entre 100 nm et 200 nm, ladite déstabilisation se faisant de

- préférence par ajout d'un agent déstabilisant tel qu'un sel, de préférence du LiOH ;
- (b) on approvisionne un substrat ;
- (c) on dépose sur ledit substrat une couche d'électrode mésoporeuse par électrophorèse, par le procédé d'impression par jet d'encre, par raclage, par enduction au rouleau, par enduction au rideau ou par dip-coating, à partir de ladite suspension colloïdale comprenant les agrégats ou les agglomérats de nanoparticules obtenus à l'étape (a2)
- (d) on sèche ladite couche, de préférence sous un flux d'air ;
- (e) optionnellement, consolidation de la couche d'électrode mésoporeuse obtenue à l'étape (d) par pressage et/ou chauffage.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le dépôt obtenu à l'étape (c) a une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 8 μm , et encore plus préférentiellement comprise entre 1 μm et 6 μm .
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le diamètre desdites nanoparticules est compris entre 10 nm et 50 nm, de préférence entre 10 nm et 30 nm.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le diamètre moyen des pores est compris entre 2 nm et 80 nm, de préférence compris entre 2 nm et 50 nm, préférentiellement compris entre 6 nm et 30 nm et encore plus préférentiellement entre 8 nm et 20 nm.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrode poreuse présente une porosité comprise entre 35% et 50% en volume, et encore plus préférentiellement entre 40 % et 50 % en volume.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel ladite électrode est une cathode, et ledit matériau P est sélectionné dans le groupe formé par :
- les oxydes LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 < x < 0,15$, LiCoO_2 , 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 $\text{M} = \text{Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg}$ ou un mélange de ces composés et où

- $0 < x < 0,4$, 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 $x+y+z=10$;
- 5 ○ les phosphates LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; les phosphates de formule $\text{LiMM}'\text{PO}_4$, avec M et M' (M $\neq$ M') sélectionnés parmi Fe, Mn, Ni, Co, V ;
- 10 ○ toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants : V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , les oxysulfures de titane (TiO_yS_z avec $z=2-y$ et $0,3 \leq y \leq 1$), les oxysulfures de tungstène (WO_yS_z avec $0,6 < y < 3$ et $0,1 < z < 2$), CuS , CuS_2 , de préférence $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $0 < x \leq 2$, $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ avec $0 < x \leq 1,7$, Li_xTiS_2 avec $0 < x \leq 1$, les oxysulfures de titane et de lithium $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ avec $z=2-y$, $0,3 \leq y \leq 1$, $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$, Li_xCuS , Li_xCuS_2 .
- 15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel ladite électrode est une anode, et ledit matériau P est sélectionné dans le groupe formé par :
- 20 ○ les nanotubes de carbone, le graphène, le graphite ;
- 20 ○ le phosphate de fer lithié (de formule typique LiFePO_4) ;
- 20 ○ 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 $a > 0$, $b > 0$, $a+b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$, $0 < z < 17$;
- 25 ○ les nitrures de type Si_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), Sn_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), Zn_xN_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 Fe et $0 \leq x \leq 3$.
- 25 ○ les oxydes SnO_2 , SnO , Li_2SnO_3 , SnSiO_3 , Li_xSiO_y ($x \geq 0$ et $2 > y > 0$), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiNb_2O_7 , Co_3O_4 , $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$ et TiO_2 ,
- 30 ○ les oxydes composites TiNb_2O_7 comprenant entre 0% et 10% massique de carbone, de préférence le carbone étant choisi parmi le graphène et les nanotubes de carbone.
- 35 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel après l'étape (d) ou l'étape (e) on dépose, de préférence par la technique de dépôt de couches atomiques ALD ou par voie chimique en solution CSD, lors d'une étape (f) une couche d'un matériau isolant électriquement sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le matériau isolant électriquement est choisi parmi l' Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 .
- 5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel après l'étape (d) ou l'étape (e) on dépose, de préférence par ALD ou par voie chimique en solution CSD, lors d'une étape (f) une couche d'un matériau conducteur ionique choisi parmi le Li_3PO_4 , le Li_3BO_3 , le lithium lanthane zirconium oxyde, de préférence le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse.
- 10 12. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la fabrication d'électrodes poreuses, dans des dispositifs électroniques, électriques ou électrotechniques, et de préférence dans des dispositifs sélectionnés dans le groupe formé par : les batteries, les condensateurs, les supercondensateurs, les capacités, les résistances, les inductances, les transistors, les cellules photovoltaïques.
- 15 13. Procédé de fabrication d'une batterie, mettant en œuvre le procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une des revendications 1 à 11.
14. Procédé de fabrication d'une batterie selon la revendication 13 et comprenant les étapes de :
- 20 (1) Approvisionnement d'une suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules d'au moins un matériau de cathode de diamètre primaire moyen D_{50} inférieur ou égal à 50 nm ;
- (2) Approvisionnement d'une suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules d'au moins un matériau d'anode de diamètre primaire moyen D_{50} inférieur ou égal à 50 nm ;
- 25 (3) Approvisionnement d'au moins deux substrats conducteurs plats, de préférence métalliques, lesdits substrats conducteurs pouvant servir comme collecteurs de courant de la batterie,
- (4) Dépôt d'au moins une couche de cathode, respectivement d'anode, par dip-coating, par le procédé d'impression par jet d'encre, par raclage, par 30 enduction au rouleau, par enduction au rideau ou par électrophorèse, de préférence par électrodéposition galvanostatique par courants pulsés, à partir de ladite suspension de nanoparticules de matériau approvisionnée à l'étape (1), respectivement à l'étape (2), sur ledit substrat approvisionné à l'étape (3),
- 35 (5) Séchage de la couche ainsi obtenue à l'étape (4),

- (6) Optionnellement, déposition par ALD d'une couche d'un matériau isolant électriquement sur et à l'intérieur des pores de la couche de cathode, et/ou d'anode obtenue à l'étape (5),
- 5 (7) Déposition d'un film, de préférence poreux, préférentiellement mésoporeux, d'un matériau isolant électriquement éventuellement conducteur ionique à partir d'une suspension colloïdale de nanoparticules de ce matériau agrégées ou agglomérées de diamètre primaire moyen D_{50} inférieur ou égal à 50 nm et de diamètre moyen D_{50} d'environ 100 nm sur la couche de cathode, respectivement d'anode obtenue à l'étape (5) et/ou l'étape (6),
- 10 (8) Séchage de la couche ainsi obtenue à l'étape (7),
- (9) Réalisation d'un empilement comprenant une succession alternée des couches de cathode et d'anode, de préférence décalé latéralement,
- (10) Pressage à chaud des couches d'anode et de cathode obtenues à l'étape (9) de manière à juxtaposer les films obtenus à l'étape (8) présents sur les
- 15 couches d'anode et de cathode, et à obtenir un empilement assemblé,
- (11) Imprégnation de la structure obtenue à l'étape (10) par une phase porteuse d'ions de lithium conduisant à l'obtention d'une structure imprégnée.
- 20 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, dans lequel entre l'étape -10- et -11- :
- on dépose successivement, de manière alternée, sur l'empilement assemblé, un système d'encapsulation formé par une succession de couches, à savoir une séquence, de préférence de z séquences, comprenant :
 - 25 ▪ une première couche de recouvrement, de préférence choisi parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide et/ou un mélange de ceux-ci, déposée sur l'empilement assemblé,
 - une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de couches atomiques
 - 30 ▪ sur ladite première couche de recouvrement,
 - cette séquence pouvant être répétée z fois avec $z \geq 1$,
 - on dépose une dernière couche de recouvrement sur cette succession de couches d'un matériau choisi parmi la résine époxy, le polyéthylène naphtalate (PEN), le polyimide, le polyamide, le polyuréthane, le silicone, la silice sol-gel ou la silice
 - 35 organique,

- 5 - on découpe selon deux plans de coupe, l'empilement assemblé ainsi encapsulé pour mettre à nue sur chacun des plans de coupes des connexions anodiques et cathodiques de l'empilement assemblé, de sorte que le système d'encapsulation revêt quatre des six faces dudit empilement assemblé, de préférence de manière continue, de manière à obtenir une batterie élémentaire,

et après l'étape -11-,

- 10 - on dépose successivement, sur et autour, de ces connexions anodiques et cathodiques :
- une première couche d'un matériau chargé en graphite, de préférence en résine époxy chargée de graphite,
 - une deuxième couche comprenant du cuivre métallique obtenue à partir d'une encre chargée en nanoparticules de cuivre déposée sur la première couche,
- 15 - on traite thermiquement les couches obtenues, de préférence par lampe flash infra-rouge, de manière à obtenir un recouvrement des connexions cathodique et anodique par une couche de cuivre métallique,
- 20 - éventuellement, on dépose successivement, sur et autour, de cette couche de cuivre métallique :
- une première couche d'un alliage étain-zinc déposé, de préférence par trempage dans un bain d'étain-zinc en fusion, afin d'assurer l'étanchéité de la batterie à moindre coût, et
 - une deuxième couche à base d'étain pur déposée par électrodéposition ou une deuxième couche comprenant un alliage à base d'argent, de palladium et de cuivre déposée sur cette première
- 25 couche d'un alliage étain-zinc.

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel les connexions anodiques et cathodiques se trouvent sur les côtés opposés de l'empilement.

- 30 17. Electrode poreuse de porosité supérieure à 30% en volume comprenant des pores de diamètre moyen inférieur à 80 nm, de préférence inférieur à 50 nm, un diamètre primaire de particules inférieur à 30 nm, caractérisée en ce qu'elle comprend une épaisseur inférieure à 100 µm, de préférence inférieure à 50 µm et encore plus préférentiellement inférieure à 10 µm et est exempte de liant.

- 5 18. Electrode poreuse selon la revendication 17, caractérisée en ce que lesdits pores sont imprégnés par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium telle qu'un liquide ionique contenant des sels de lithium, possiblement dilué avec un solvant organique ou un mélange de solvants organiques contenant un sel de lithium pouvant être différent de celui dissous dans le liquide ionique.
- 10 19. Electrode poreuse selon la revendication 18, caractérisée en ce que lesdits pores sont imprégnés par une phase porteuse d'ions de lithium comprenant au moins 50% massique d'au moins un liquide ionique.
20. Batterie comprenant au moins une électrode poreuse susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 15 21. Batterie selon la revendication 20, caractérisée en ce que toutes ses électrodes sont des électrodes poreuses susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.