

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un dispositif électrochimique sélectionné dans le groupe formé par : les batteries à ions de lithium d'une capacité supérieure à 1 mAh, les batteries à ions de sodium, les batteries lithium – air, les cellules photovoltaïques, les piles à
- 5 combustible,
- mettant en œuvre un procédé de fabrication d'une électrode poreuse comprenant une couche poreuse déposée sur un substrat, ladite couche étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 60% en volume, de préférence entre 25 % et 50 %, et des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm, ledit procédé de
- 10 fabrication de ladite électrode poreuse étant caractérisé en ce que :
- (a) on approvisionne un substrat et une suspension colloïdale ou une pâte comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperses d'au moins un matériau actif d'électrode P, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 nm et 150 nm, de préférence entre 2 nm et 100 nm, et
- 15 plus préférentiellement compris entre 2 nm et 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, et de préférence entre 100 nm à 200 nm,
- (b) on dépose sur au moins une face dudit substrat une couche à partir de ladite suspension colloïdale ou pâte approvisionnée à l'étape (a), par un procédé
- 20 sélectionné dans le groupe formé par : l'électrophorèse, les procédés d'impression et de préférence l'impression par jet d'encre et l'impression flexographique, une technique d'enduction et de préférence l'enduction à la racle, l'enduction au rouleau, l'enduction au rideau, l'enduction par trempage, l'enduction à travers une filière en forme de fente ;
- 25 (c) on sèche ladite couche obtenue à l'étape (b), le cas échéant, avant ou après avoir séparée ladite couche de son substrat intermédiaire, puis, optionnellement on traite thermiquement, de préférence sous atmosphère oxydante, la dite couche séchée, et on la consolide, par pressage et/ou chauffage, pour obtenir une couche poreuse, de préférence mésoporeuse,
- 30 (d) on dépose, sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, un revêtement d'un matériau conducteur électronique,
- ou mettant en œuvre une électrode poreuse susceptible d'être obtenue par ledit procédé de fabrication d'une électrode poreuse,
- sachant que ledit substrat peut être un substrat capable d'agir comme collecteur de
- 35 courant électrique, ou un substrat intermédiaire.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche poreuse présente une surface spécifique comprise entre 10 m²/g et 500 m²/g.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel ladite couche poreuse obtenue à l'étape (c) présente une épaisseur comprise entre 4 µm et 400 µm.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que lorsque ledit substrat est un substrat intermédiaire, ladite couche est séparée à l'étape (c) avant ou après son séchage dudit substrat intermédiaire, pour former une plaque poreuse.
5. Procédé, caractérisé en ce que lorsque ladite suspension colloïdale ou pâte approvisionnée à l'étape (a) comprend des additifs organiques, tels que des ligands, stabilisants, liants ou solvants organiques résiduels, on traite thermiquement, de préférence sous atmosphère oxydante, ladite couche séchée à l'étape c) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, ou ladite plaque poreuse selon la revendication 4.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit matériau conducteur électronique est le carbone.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le dépôt dudit revêtement de matériau conducteur électronique est effectué par la technique de dépôt de couches atomiques ALD, ou par immersion de la couche poreuse dans une phase liquide comportant un précurseur dudit matériau conducteur électronique, suivie par la transformation dudit précurseur en matériau conducteur électronique.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit précurseur est un composé riche en carbone, tels qu'un glucide, et en ce que ladite transformation en matériau conducteur électronique est une pyrolyse, de préférence sous atmosphère inerte.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit matériau P est sélectionné dans le groupe formé par :
 - les oxydes LiMn₂O₄, Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ avec 0 < x < 0,15, LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄, LiMn_{1,5}Ni_{0,5-x}X_xO₄ 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, LiMn_{2-x}M_xO₄ avec M = Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg ou un mélange de ces éléments et où 0 < x < 0,4, LiFeO₂, LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂, LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂, LiAl_xMn_{2-x}O₄ avec 0 ≤ x < 0,15, LiNi_{1/x}Co_{1/y}Mn_{1/z}O₂ 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, Rf, Db, Sg, Bh, Hs et Mt, 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 $0 \leq p \leq 0.2$;
 - $\text{Li}_x\text{Nb}_{y-a}\text{NaM}_{z-b}\text{P}_c\text{O}_{2-c}\text{F}_c$ 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, 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 LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ avec $M = \text{Fe, Co, Ni}$ ou un mélange de ces différents éléments, LiMPO_4F avec $M = \text{V, Fe, T}$ 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 $0 < x < 1$;
 - $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{OF}$; LiMSO_4F avec $M = \text{Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Mg}$; 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 $z=2-y$, $0,3 \leq y \leq 1$ 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 $0 < x \leq 1$, Li_xCuS avec $0 < x \leq 1$, Li_xCuS_2 avec $0 < x \leq 1$.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit
- 30 matériau P est sélectionné dans le groupe formé par :
- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $M = \text{V, Zr, Hf, Nb, Ta}$ 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 , $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93 \pm \delta}$, $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55 \pm \delta}$ avec $0 \leq x < 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$, LiNbO_3 ,
 - $\text{TiNb}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$, $\text{Li}_w\text{TiNb}_2\text{O}_7$ avec $w \geq 0$, $\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7 \pm \delta}$ ou $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7 \pm \delta}$ 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 $0 < x < 0,5$;
- 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 $-0,3 \leq \delta \leq 0,3$; $Ga_{0,10}Ti_{0,80}Nb_{2,10}O_7$; $Fe_{0,10}Ti_{0,80}Nb_{2,10}O_7$;
- 10 ○ $M_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29\pm\delta}$
 - 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 $-0,3 \leq \delta \leq 0,3$;
- 15 ○ $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$ 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,
 - 20 ○ 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, et $0 < z \leq 0,3$;
 - $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$ dans lesquels
 - 25
 - 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 ;
 - $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
 - 30 ○ $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, 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, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
 - 35
 - 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 ;
 - LiSiTON.
11. Procédé de fabrication d'une batterie à ions de lithium d'une capacité supérieure à 1 mAh selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ladite
- 5 électrode poreuse présente une porosité comprise entre 20 % et 60% en volume, exempte de liant, comprenant des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm.
12. Procédé selon la revendication 9 ou 11, dans lequel on met en œuvre ledit procédé de fabrication d'une électrode poreuse pour fabriquer une cathode.
13. Procédé selon la revendication 10 ou 11, dans lequel on met en œuvre ledit
- 10 procédé de fabrication d'une électrode poreuse pour fabriquer une anode.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel ladite électrode poreuse est imprégnée par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium sélectionnée dans le groupe formé par :
- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de
 - 15 lithium ;
 - un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins sel de lithium ;
 - un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique ou d'au moins un polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
 - 20 ○ un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'au moins un sel de lithium ; et
 - un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la phase polymère, soit dans la structure mésoporeuse.
15. Batterie à ions de lithium avec une capacité supérieure à 1 mAh, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.
- 25 16. Dispositif électrochimique, sélectionné dans le groupe forme par les batteries à ions de sodium, les batteries lithium – air, les piles à combustible et les cellules photovoltaïques, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.