

BATTERIE A IONS DE LITHIUM A TRES FORTE DENSITE DE PUISSANCE ET BAS COUT

Domaine technique de l'invention

L'invention concerne le domaine des systèmes électrochimiques pour le stockage d'énergie électrique, et plus particulièrement celui des batteries à ions de lithium. L'invention porte sur une nouvelle batterie de ce type qui présente une forte densité de puissance, une bonne stabilité, et qui peut être utilisée dans une très large gamme de température, au-dessous de -20 °C et au-dessus de +85 °C. Elle présente des électrodes poreuses, avec un choix de matériaux particulier. Elle permet également une recharge rapide. Elle peut être fabriquée à bas coût, ce qui est en partie lié au coût relativement bas des matières premières pour fabriquer les électrodes.

Etat de la technique

L'industrie électronique a besoin de batteries secondaires, sous différentes formes, pour différentes utilisations, et avec différentes spécifications techniques. Un besoin urgent sont notamment les microbatteries secondaires, pour assurer par exemple des fonctions de backup d'horloge (i.e. de sauvegarde), des fonctions de protection contre la perte de puissance (« power loss protection » en anglais) pour les mémoires, ou des fonctions de stockage tampon d'énergie pour les capteurs autonomes, les smart-cards (i.e. cartes à puce) et étiquettes RFID. En effet, ces dispositifs électroniques comportent souvent une source de production d'énergie électrique basée sur différentes technologies de captation de l'énergie environnante. Il peut s'agir par exemple de cellules photovoltaïques ou d'antennes redresseuses (mieux connues sous leur terme anglais « rectenna ») permettant de transformer les ondes électromagnétiques en courant électrique, ou encore de thermopiles.

Cependant, toutes ces sources de production d'énergie sont peu puissantes et leur fonctionnement dépend de leur environnement. Aussi, pour garantir le fonctionnement des dispositifs, il est nécessaire de pouvoir stocker de manière fiable cette énergie et la conserver une fois produite jusqu'à ce que le dispositif électronique en ait besoin pour assurer une fonction spécifique, qui peut par exemple être l'émission d'un signal ou la réalisation d'un calcul. Ces fonctions spécifiques, de communication ou autre, demandent généralement des courants importants sur des temps courts. Par exemple, pour réaliser une communication sur un réseau, le dispositif électronique peut avoir besoin de quelques dizaines de milliampères pendant quelques centaines de millisecondes. La capacité de

telles microbatteries est typiquement comprise entre environ 10 $\mu\text{A.h}$ et environ 0,5 mA.h. Dans des circuits complexes on peut préférer des batteries de plus fortes capacités, supérieure à 1 mA.h, notamment pour des applications dans des protocoles de communications mobiles de type 5G.

Par ailleurs, des capteurs ou autre dispositifs électroniques sont souvent placés à l'extérieur, et doivent pouvoir fonctionner dans une très large gamme de température, allant typiquement de -40°C à $+85^{\circ}\text{C}$. A ce jour, il n'existe pas de composant électronique capable d'assurer toutes ces fonctions. Pour que les batteries et piles puissent délivrer les courants demandés, leur capacité doit être relativement élevée, de l'ordre de plusieurs dizaines ou centaines de mAh. Il s'agit essentiellement de piles boutons ou de minibatteries. Quant aux supercondensateurs, ils sont très encombrants du fait de leur faible densité d'énergie volumique, et présentent par ailleurs une autodécharge importante.

La présente invention vise à réaliser une batterie, notamment une microbatterie, sous de forme de composant électronique pouvant être monté en surface (Composant Monté en Surface, abrégé CMS), sur les circuits électroniques et assemblés par soudure en refusion, et qui permet de stocker une forte quantité d'énergie, avec un encombrement restreint afin de répondre aux exigences de miniaturisation de l'industrie électronique. Pour assurer la miniaturisation, cette microbatterie selon l'invention devra réunir les qualités d'une batterie et d'un supercondensateur.

En effet, le courant que peut délivrer une batterie est proportionnel à sa capacité. Avec les technologies actuelles, une microbatterie, dotée d'une capacité de quelques dizaines voire centaines de μAh , peut difficilement délivrer des courants de quelques dizaines de mA. En effet, les batteries à ions de lithium rechargeables délivrent, pour les plus puissantes d'entre-elles, une densité de courant d'environ 10 à 50 C. En d'autres-termes, une batterie ayant un rapport puissance P sur énergie E (rapport P/E) de 10, capable de délivrer 10 C, devra avoir une capacité de 5 mAh pour délivrer un courant de 50 mA.

Les batteries pouvant être utilisées pour alimenter des capteurs autonomes, doivent par conséquent avoir une capacité de plusieurs mAh pour être en mesure d'alimenter les transitoires de communication des capteurs autonomes. Il s'agit par conséquent de minibatteries, de piles boutons ou de composants CMS, plus que de microbatteries. Les

batteries selon l'invention permettent, de par leurs performances, durée de vie et autonomie importantes, d'assurer le fonctionnement de tous les objets connectés. Les minibatteries sont particulièrement capables de répondre aux besoins en énergie de tout protocole de télécommunication IoT. Les microbatteries permettent de répondre aux faibles besoins en énergie de tout protocole de communication entre machines, connu sous le sigle M2M (de l'anglais machine to machine), notamment dans des réseaux étendus de faible puissance tels que les réseaux Bluetooth, LoraWan, zigbee qui sont conçus pour faciliter les communications à longue portée entre les capteurs et autres dispositifs connectés, à des débits de données faibles.

Si les batteries à ions de lithium répondent aux exigences d'autodécharge, en revanche, leur plage de température de fonctionnement reste très limitée. Les batteries à ions de lithium utilisant des électrolytes liquides à base de solvant et des anodes en graphites ne fonctionnent que jusqu'à des températures d'environ 60°C. Lorsque l'on dépasse cette température elles se dégradent rapidement ; cette dégradation peut aller jusqu'à l'emballement thermique et l'explosion de la cellule.

Un autre besoin urgent est exprimé par l'industrie de l'automobile qui a besoin de batteries compactes à bas coût, dotées d'une très forte densité de puissance même à basse température, et présentant une excellente durée de vie en cyclage. Plus particulièrement, il existe un besoin spécifique de batteries présentant ces caractéristiques pour utilisation dans les véhicules hybrides dotés d'un moteur à combustion et d'un moteur électrique ; ce besoin est renforcé dans le contexte de la technologie connue sous le terme « micro-hybride » ou « mild hybride ». Le coût des batteries, et notamment de batteries pour véhicules électriques, est essentiellement lié au prix des matières premières constituant les matériaux actifs. Pour atteindre les objectifs de coût de l'industrie automobile il est donc nécessaire de disposer de matériaux de batterie peu onéreux et abondamment disponibles. A titre d'exemple le prix de vente de batteries pour véhicules de type « mild hybride » ne doit pas dépasser un montant de l'ordre de 100 \$ par kWh. Si ce problème de coût est résolu, l'utilisation de ces batteries peut également être envisagée dans d'autres véhicules électriques (vélo électrique, scooter électrique, trottinette électrique) ainsi que dans d'autres dispositifs mobiles (outillage électroportatif par exemple), ou dans des installations de stockage d'énergie électrique stationnaires.

Pour ce type de batterie, une des architectures le plus adaptées serait une cellule composée d'une anode sélectionnée dans le groupe formé par :

$\text{Nb}_2\text{O}_{5-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$,

$\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$,

$\text{Nb}_{2-x}\text{M}^1_x\text{O}_{5-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci
- et où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

$\text{Nb}_{18-x}\text{M}^1_x\text{W}_{16-y}\text{M}^2_y\text{O}_{93-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- M^1 et M^2 sont 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci,
- et où $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

$\text{Nb}_{16-x}\text{M}^1_x\text{W}_{5-y}\text{M}^2_y\text{O}_{55-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- M^1 et M^2 sont 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci,
- et où $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

$\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$,

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou TiNb_2O_7 ,

et d'une cathode en LiMn_2O_4 et/ou LiFePO_4 .

En effet, ces matériaux ne contiennent peu ou pas d'éléments métalliques précieux, chers ou rares, et ils ne sont pas chers à synthétiser. Par ailleurs, les $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et TiNb_2O_7 fonctionnent à haut potentiel, ils sont compatibles avec des recharges rapides et présentent d'excellentes performances en cyclage.

Les composés

- $\text{Nb}_{2-x}\text{M}^1_x\text{O}_{5-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel
 - o 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
 - o M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci
 - o et où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$,
- $\text{Nb}_{18-x}\text{M}^1_x\text{W}_{16-y}\text{M}^2_y\text{O}_{93-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel
 - o M^1 et M^2 sont 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
 - o M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
 - o M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci,
 - o et où $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 2$,
- $\text{Nb}_{16-x}\text{M}^1_x\text{W}_{5-y}\text{M}^2_y\text{O}_{55-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel
 - o M^1 et M^2 sont 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
 - o M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
 - o M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci,
 - o et où $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 2$,
- $\text{Nb}_2\text{O}_{5-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$,
- $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$, et/ou
- $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$,

peuvent être utilisés pour former des anodes compatibles avec des recharges rapides.

Cependant, pour pouvoir utiliser de telles architectures dans l'automobile et/ou pour des applications stationnaires, il reste encore des difficultés à résoudre. Une de ces difficultés est liée à la densité de puissance : les applications envisagées exigent que la batterie puisse délivrer un fort courant à très basse température, de l'ordre de -30°C , alors que les batteries à ions de lithium selon l'état de la technique ne donnent pas satisfaction sur ce point.

Par ailleurs, la durée de vie en cyclage de telles batteries doit être de l'ordre de plusieurs centaines de milliers de cycles de charge et décharge. Les batteries à ions de lithium selon l'état de la technique ne le permettent pas. En effet, au fur et à mesure des cyclages, une perte de contact électrique peut intervenir entre les particules de matériau actif, ce qui diminue la capacité de la batterie.

En ce qui concerne les matériaux de batterie à bas coût mentionnés ci-dessus, le LiFePO_4 , qui peut être utilisé comme matériau de cathode, est assez résistif, et il s'est avéré très difficile de réaliser des architectures de batteries à très haute puissance et forte densité d'énergie avec ce type de matériaux. Concernant le LiMn_2O_4 , c'est davantage sa stabilité à haute température dans les solvants aprotiques qui pose problème. En effet, au-delà de 55°C les ions Mn^{2+} se dissolvent dans la plupart des électrolytes et conduisent à des pertes de performances importantes de la batterie.

Aussi, le but de la présente invention est de réaliser une batterie pouvant présenter une capacité allant de quelques centièmes de mAh à plusieurs dizaines de Ah, capable de délivrer de forts courants. La batterie selon l'invention peut ainsi être une monocellule, i.e. une batterie comprenant une seule cellule, appelée « cellule batterie », ou être une batterie comprenant plusieurs cellules aussi appelée « système de batterie ». La batterie selon l'invention peut aussi bien être :

- une batterie ayant une capacité supérieure à 1 mA h, ou
- une microbatterie, i.e. une batterie ayant une capacité ne dépassant pas 1 mA h, telle qu'une batterie sous forme de pile bouton ou de composant CMS.

En particulier, la présente invention permet de réaliser une microbatterie, de très faible capacité, répondant aux exigences de miniaturisation de l'industrie électronique et capable de délivrer de forts courants. Cette microbatterie devra pouvoir fonctionner à très basse température : les applications électroniques à l'extérieur (outdoor) exigent une température de fonctionnement jusqu'à -40°C , mais les électrolytes des batteries à ions de lithium conventionnelles gèlent à une température plutôt proche de -20°C . Ces applications à l'extérieur exigent également un fonctionnement à température élevée, qui peut atteindre, voire dépasser, $+85^\circ\text{C}$, et cela sans risque d'inflammation.

Par ailleurs, le facteur de forme de cette batterie devra être du type de celui d'un composant CMS standard de l'industrie électronique, afin de pouvoir être monté en

automatique sur les lignes d'assemblage de type pick and place et solder reflow (i.e. soudure par refusion). Dans le cas des minibatteries, ce composant peut être sous forme de pile bouton ou de composant traversant.

Cette batterie devra également présenter une excellente durée de vie en cyclage, afin d'accroître la durée de vie des capteurs abandonnés, et limiter le coût de maintenance associé à un vieillissement prématuré de la batterie.

Et enfin, ce composant devra être doté d'une capacité de recharge extrêmement rapide afin de pouvoir récolter un maximum d'énergie pendant des transitoires de recharge très rapide du type de ceux rencontrés lors d'un paiement sans contact, pour ce qui concerne le cas particulier des cartes à puces.

La présente invention a aussi pour but de réaliser une batterie ayant une capacité supérieure à 1 mA h, capable d'être rechargée très rapidement d'une partie significative de sa capacité nominale, et qui est capable de fonctionner à très basse température : les véhicules électriques doivent pouvoir fonctionner à l'extérieur à une température pouvant descendre jusqu'à environ -30°C (sachant que les électrolytes des batteries à ions de lithium conventionnelles gèlent à une température plutôt proche de -20°C). Ces applications à l'extérieur exigent également un fonctionnement à température élevée, qui peut atteindre, voire dépasser, $+85^{\circ}\text{C}$, et cela sans risque d'inflammation.

Cette batterie devra également présenter une excellente durée de vie en cyclage, et elle devra pouvoir être rechargée très rapidement d'une partie significative de sa capacité nominale, sans que cela ne diminue sa durée de vie, afin de pouvoir récolter un maximum d'énergie pendant un arrêt occasionnel sur une aire de service d'autoroute par exemple.

Objets de l'invention

Selon l'invention le problème est résolu par un procédé et une batterie qui associe un certain nombre de moyens.

Un premier objet de l'invention est une batterie à ions de lithium, de préférence choisie parmi une microbatterie ayant une capacité ne dépassant pas à 1 mA h, et une batterie de capacité supérieure à 1 mA h, comprenant au moins un empilement qui comprend successivement : un premier collecteur de courant électronique, une première électrode

poreuse, un séparateur poreux, une deuxième électrode poreuse, et un deuxième collecteur de courant électronique, sachant que l'électrolyte de ladite batterie est un liquide chargé d'ions de lithium confiné dans lesdites couches poreuses, ladite batterie étant caractérisée en ce que :

- ladite première électrode est une anode et comprend une couche poreuse réalisée en un matériau PA sélectionné dans le groupe formé par :

le $\text{Nb}_{2-x}\text{M}^1_x\text{O}_{5-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci
- et où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

le $\text{Nb}_{18-x}\text{M}^1_x\text{W}_{16-y}\text{M}^2_y\text{O}_{93-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- M^1 et M^2 sont 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci,
- et où $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

le $\text{Nb}_{16-x}\text{M}^1_x\text{W}_{5-y}\text{M}^2_y\text{O}_{55-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- M^1 et M^2 sont 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci,
- et où $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

le $\text{Nb}_2\text{O}_{5-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$, le $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$, le $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et le $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{V}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}$ et $0 \leq x \leq 0,25$ et dans lesquels une partie des atomes d'oxygène peut être substitué par des atomes d'halogène et/ou qui peut être dopé par des atomes d'halogène, et ladite couche étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 70% en volume, de préférence entre 25 % et 65 %, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 60 %,

- ledit séparateur comprend une couche inorganique poreuse réalisée en un matériau inorganique E isolant électroniquement, de préférence choisi parmi :

- l' Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , et/ou
- un matériau sélectionné parmi les phosphates lithiés, pouvant éventuellement contenir au moins un élément parmi : Al, Ca, B, Y, Sc, Ga, Zr ; ou parmi les borates lithiés pouvant éventuellement contenir au moins un élément parmi : Al, Ca, Y, Sc, Ga, Zr ; ledit matériau étant de préférence choisi parmi : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ appelés « LASP » ; le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ou le $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LATP » ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LAGP » ; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces éléments ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x^3\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M}^3 = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces éléments ;

ladite couche inorganique poreuse étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 70% en volume, de préférence entre 25 % et 65 %, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 60 % ;

- ladite deuxième électrode est une cathode et comprend une couche poreuse réalisée en un matériau PC sélectionné dans le groupe formé par :

- LiFePO_4 ,
- les phosphates de formule LiFeMPO_4 où M est sélectionné parmi Mn, Ni, Co, V,
- 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 $\text{M} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Al}, \text{Y}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{As}$,

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 $x+y+z=10$;

- les oxydes $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ où $0,6 \leq y \leq 0,85$ et $0 \leq x+y \leq 2$, 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 A et Me sont chacun 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 $0 \leq p \leq 0,2$;
- $\text{Li}_x\text{Nb}_{y-a}\text{Na}_a\text{M}_{z-b}\text{P}_b\text{O}_{2-c}\text{F}_c$ 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, et Sb ;
- les oxydes $\text{Li}_{1,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,3}\text{Mn}_{0,40}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,3}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,43}\text{Ni}_{0,27}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,43}\text{Co}_{0,27}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,4}\text{Nb}_{0,2}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$;
- les oxydes $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_y$ où $0,00 \leq x \leq 1,52$; $1,07 \leq y < 2,4$; $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$;
- les composés $\text{Li}_{1,9}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_{2,05}\text{F}_{0,95}$, LiVPO_4F , FeF_3 , FeF_2 , CoF_2 , CuF_2 , NiF_2 , $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{OF}$ où $0 < x < 0,2$ et M est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Co, Ni, Mn et Cu,
- les oxydes $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 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 $0 \leq z$,

ladite couche poreuse étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 70% en volume, de préférence entre 25 % et 65 %, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 60 %, ledit séparateur comprenant une couche inorganique poreuse déposée sur ladite première et/ou deuxième électrode, ladite couche inorganique poreuse étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 70% en volume, de préférence entre 25 % et 65 %, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 60 %.

L'utilisation couplée d'une structure poreuse, d'une architecture entièrement céramique sans liants organiques, d'un électrolyte à base de liquide ionique (qui ne peut être utilisée que du fait de la structure entièrement céramique), des substrats résistants à la corrosion, et, pour les électrodes dépassant une certaine épaisseur, d'un revêtement conducteur électronique sur la surface interne des électrodes (et plus particulièrement de la cathode) permet d'obtenir une cellule extrêmement fiable, pouvant fonctionner de -40°C à $+125^\circ\text{C}$,

même si la température de cristallisation de l'électrolyte liquide est supérieure à -40°C . L'utilisation d'une batterie selon l'invention à une température inférieure à -10°C et/ou à une température supérieure à $+80^{\circ}\text{C}$ représente un autre objet de la présente invention.

Nous entendons ici par l'expression « structure entièrement céramique », utilisée en relation avec une batterie à ions de lithium, que la phase solide de la batterie ne comporte plus de résidus organiques ; des liants, additifs ou solvants organiques éventuellement utilisés lors du procédé de dépôt des couches formant la batterie sont éliminés par pyrolyse. L'électrolyte liquide peut comporter de la matière organique, notamment des liquides organiques et possiblement des solvants pour les diluer.

Cette performance des batteries obtenues par le procédé selon l'invention est liée au fait qu'il n'y ait plus de séparateur et de liants organiques. Cette cellule combine à cette plage de température de fonctionnement élargie, une densité de puissance extraordinaire en comparaison de sa densité de puissance. Elle ne présente aucun risque de sécurité, d'inflammation de cellule, et peut être rechargée extrêmement rapidement.

Cette performance est également liée au choix des matériaux. La demanderesse s'est rendue compte que les cathodes contenant des oxydes de manganèse ne permettent pas de garantir un fonctionnement durable à haute température car le manganèse est susceptible de se dissoudre dans les électrolytes liquides usuels à base de solvants aprotiques, lorsque la batterie fonctionne à une température supérieure à environ 50°C à 60°C .

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, les couches d'électrodes et de séparateur sont poreuses. Plus particulièrement elles comprennent un réseau de porosité ouverte. Selon un premier mode de réalisation, les pores sont des mésopores et leur diamètre moyen est inférieur à 50 nm, de préférence compris entre 10 nm et 50 nm, en plus préférentiellement entre 20 nm et 50 nm. Ces couches peuvent être obtenues à partir d'une suspension colloïdale qui comprend des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperses de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 nm et 100 nm, de préférence entre 2 nm et 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, de préférence entre 100 nm et 200 nm. Selon un deuxième mode de réalisation, les pores présentent un diamètre moyen supérieur à 50 nm, et plus particulièrement supérieur à 100 nm. Ces couches peuvent être obtenues à partir d'une suspension colloïdale qui comprend des

particules primaires non agglomérées ou non agrégées, d'un diamètre moyen D_{50} compris entre 200 nm et 10 μm , de préférence entre 300 nm et 5 μm ; la distribution granulométrique de ces particules devrait être assez étroite. La taille homogène des particules facilite leur consolidation et conduit à une taille de pores homogène.

Lorsque les couches d'électrodes présentent une épaisseur qui dépasse environ 5 μm à 10 μm , il est particulièrement avantageux de déposer à l'intérieur du réseau poreux une fine couche d'un matériau présentant une excellente conductivité électronique, de préférence une conductivité métallique; ce matériau peut être du carbone graphitique ou un matériau oxyde conducteur électronique. Lorsque les électrodes présentent une épaisseur de l'ordre de quelques micromètres seulement, ce revêtement n'est pas indispensable; en tous les cas il améliore les performances en puissance de la batterie.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une batterie à ions de lithium, de préférence d'une batterie à ions de lithium choisie parmi une microbatterie de capacité ne dépassant pas 1 mA h, ou une batterie ayant une capacité supérieure à 1 mA h, ladite batterie comprenant au moins un empilement qui comprend successivement: un premier collecteur de courant électronique, une première électrode poreuse, un séparateur poreux, une deuxième électrode poreuse, et un deuxième collecteur de courant électronique, sachant que l'électrolyte de ladite batterie est un liquide chargé d'ions de lithium confiné dans lesdites couches poreuses;

ledit procédé de fabrication mettant en œuvre un procédé de fabrication d'un ensemble comportant une première électrode poreuse et un séparateur poreux,

ladite première électrode comprenant une couche poreuse déposée sur un substrat, ladite couche étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 70% en volume, de préférence entre 25 % et 65 %, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 60 %, ledit séparateur comprenant une couche inorganique poreuse déposée sur ladite électrode, ladite couche inorganique poreuse étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 70% en volume, de préférence entre 25 % et 65 %, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 60 %, ledit procédé de fabrication étant caractérisé en ce que:

(a) on dépose sur ledit substrat une couche d'une première électrode poreuse,

(a1) ladite couche de première électrode étant déposée à partir d'une première suspension colloïdale;

(a2) ladite couche obtenue à l'étape (a1) étant ensuite séchée et consolidée, par pressage et/ou chauffage, pour obtenir une première électrode poreuse ; et, de manière optionnelle,

(a3) ladite couche poreuse obtenue à l'étape (a2) recevant ensuite, sur et à l'intérieur de ses pores, un revêtement d'un matériau conducteur électronique ;

étant entendu que :

- ladite couche d'une première électrode poreuse peut avoir été déposée sur ledit premier collecteur de courant électronique en effectuant la séquence des étapes (a1) et (a2), et le cas échéant l'étape (a3), ou

- la couche d'une première électrode peut avoir été déposée préalablement sur un substrat intermédiaire à l'étape (a1), séchée et ensuite détachée dudit substrat intermédiaire pour être soumise à une consolidation par pressage et/ou chauffage pour obtenir une première électrode poreuse, puis posée sur ledit premier collecteur de courant électronique, et ladite première électrode poreuse peut avoir été soumise à l'étape (a3) ;

(b) on dépose sur ladite première électrode poreuse déposée ou posée à l'étape (a), une couche inorganique poreuse d'un matériau inorganique E qui doit être un isolant électronique,

(b1) ladite couche d'une couche inorganique poreuse étant déposée à partir d'une seconde suspension colloïdale de particules d'un matériau inorganique E;

(b2) ladite couche obtenue à l'étape (b1) étant ensuite séchée, de préférence sous flux d'air, et on réalise un traitement thermique à une température inférieure à 600°C, de préférence inférieure à 500°C, pour obtenir une couche inorganique poreuse, afin d'obtenir ledit ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur poreux ;

étant entendu que

- la couche inorganique poreuse peut avoir été déposée sur ladite première couche d'électrode, en effectuant la séquence des étapes (b1) et (b2), ou la couche inorganique peut avoir été déposée préalablement sur un substrat intermédiaire à l'étape (b1), séchée et ensuite détachée dudit substrat intermédiaire pour être soumise, avant ou après avoir été posée sur ladite première couche d'électrode, à une consolidation par pressage et/ou chauffage pour obtenir une couche inorganique poreuse ;
- ladite couche de première électrode poreuse et ladite couche inorganique poreuse sont déposées par une technique sélectionnée dans le groupe formé par : l'électrophorèse, l'extrusion, un procédé d'impression, choisi de préférence parmi l'impression par jet d'encre et l'impression flexographique, et un procédé

d'enduction, choisi de préférence parmi l'enduction au rouleau, l'enduction au rideau, l'enduction par raclage, l'enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente, l'enduction par trempage ;

- ladite couche de première électrode poreuse et ladite couche inorganique poreuse sont déposées à partir de solutions colloïdales comportant soit
 - des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperses d'au moins un matériau actif PA ou PC de première électrode, ou d'au moins un matériau inorganique E, respectivement, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 nm et 100 nm, de préférence entre 2 nm et 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, de préférence entre 100 nm et 200 nm, soit
 - des particules primaires d'au moins un matériau actif PA ou PC de première électrode, ou d'au moins un matériau inorganique E, respectivement, de diamètre primaire D_{50} compris entre 200 nm et 10 μm , et de préférence entre 300 nm et 5 μm , non agglomérées ou non agrégées,

sachant que :

si ladite première électrode poreuse est destinée à être utilisée dans ladite batterie comme une anode, ledit matériau PA est sélectionné dans le groupe formé par :

le $\text{Nb}_{2-x}\text{M}^1_x\text{O}_{5-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci
- et où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

le $\text{Nb}_{18-x}\text{M}^1_x\text{W}_{16-y}\text{M}^2_y\text{O}_{93-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- M^1 et M^2 sont 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci,
- et où $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

le $\text{Nb}_{16-x}\text{M}^1_x\text{W}_{5-y}\text{M}^2_y\text{O}_{55-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- M^1 et M^2 sont 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci,
- et où $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

le $\text{Nb}_2\text{O}_{5-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$, le $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$, le $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et le $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{V}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}$ et $0 \leq x \leq 0,25$ et dans lesquels une partie des atomes d'oxygène peut être substituée par des atomes d'halogène et/ou qui peut être dopé par des atomes d'halogène ;

et si ladite première électrode poreuse est destinée à être utilisée dans ladite batterie comme une cathode, ledit matériau PC est sélectionné dans le groupe formé par :

- LiFePO_4 ,
- les phosphates de formule LiFeMPO_4 où M est sélectionné parmi Mn, Ni, Co, V,
- 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 $\text{M} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Al}, \text{Y}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{As}, \text{Mg}$ 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 $x+y+z=10$;
- les oxydes $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ où $0,6 \leq y \leq 0,85$ et $0 \leq x+y \leq 2$, 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 A et Me sont chacun 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 $\text{A} \neq \text{Me}$ et $\text{A} \neq \text{Nb}$, et $0 \leq p \leq 0,2$;
- $\text{Li}_x\text{Nb}_{y-a}\text{NaM}_{z-b}\text{P}_{c-d}\text{O}_{2-c}\text{F}_c$ 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 ;

- les oxydes $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.27}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.43}\text{Co}_{0.27}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1.4}\text{Nb}_{0.2}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$;
- les oxydes $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_y$ où $0,00 \leq x \leq 1,52$; $1,07 \leq y < 2,4$; $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$;
- les composés $\text{Li}_{1.9}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{2.05}\text{F}_{0.95}$, LiVPO_4F , FeF_3 , FeF_2 , CoF_2 , CuF_2 , NiF_2 , $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{OF}$ où $0 < x < 0,2$ et M est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Co, Ni, Mn et Cu,
- les oxydes $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 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 $0 \leq z$.

Avantageusement, on dépose sur ladite couche inorganique poreuse, dans une étape (c), une couche d'une deuxième électrode poreuse, pour obtenir un empilement comprenant une couche d'une première électrode poreuse, une couche inorganique poreuse et une couche de deuxième électrode poreuse,

(c1) ladite couche d'une deuxième électrode poreuse étant déposée à partir d'une troisième suspension colloïdale par une technique sélectionnée de préférence dans le groupe formé par : l'électrophorèse, un procédé d'impression, choisi de préférence parmi l'impression par jet d'encre et l'impression flexographique, et un procédé d'enduction, choisi de préférence parmi l'enduction au rouleau, l'enduction au rideau, l'enduction par raclage, l'enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente, l'enduction par trempage, ladite troisième suspension colloïdale comprenant soit des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperses d'au moins un matériau actif PA ou PC de deuxième électrode, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 nm et 100 nm, de préférence entre 2 nm et 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, de préférence entre 100 nm et 200 nm, soit des particules primaires d'au moins un matériau actif PA ou PC de deuxième électrode, de diamètre primaire D_{50} compris entre 200 nm et 10 μm , et de préférence entre 300 nm et 5 μm , non agglomérées ou non agrégées ; et

(c2) ladite couche obtenue à l'étape (c1) ayant ensuite été consolidée, par pressage et/ou chauffage, pour obtenir une couche poreuse ; et, de manière optionnelle,

(c3) ladite couche poreuse obtenue à l'étape (c2) recevant ensuite, sur et à l'intérieur de ses pores, un revêtement d'un matériau conducteur électronique, de manière à former ladite deuxième électrode poreuse ;

étant entendu que ladite couche d'une deuxième électrode poreuse peut avoir été déposée sur ledit deuxième collecteur de courant électronique en effectuant la séquence des étapes (c1) et (c2), et le cas échéant (c3), ou ladite couche d'une deuxième électrode

peut avoir été déposée préalablement sur un substrat intermédiaire en effectuant la séquence des étapes (c1) et (c2), et le cas échéant (c3), et puis a été détachée dudit substrat intermédiaire pour être posée sur ladite couche inorganique poreuse, et étant entendu que dans le cas où ladite première couche d'électrode a été élaborée à partir d'un matériau PA, ladite deuxième couche d'électrode est élaborée avec un matériau PC, et que dans le cas où ladite première couche d'électrode a été élaborée à partir d'un matériau PC, ladite deuxième couche d'électrode est élaborée avec un matériau PA.

Avantageusement, on dépose sur un premier ensemble comportant une première électrode poreuse et une première couche de séparateur poreux, un deuxième ensemble constitué d'une deuxième électrode poreuse et d'une deuxième couche de séparateur poreux, de manière à ce que ladite deuxième couche de séparateur soit déposée ou posée sur ladite première couche de séparateur, pour obtenir un empilement comprenant une couche d'une première électrode poreuse, une couche inorganique poreuse et une couche d'une deuxième électrode poreuse.

Avantageusement, les pores de ladite première électrode ont un diamètre moyen inférieur à 50 nm, et/ou les pores de ladite couche inorganique ont un diamètre moyen inférieur à 50 nm, et /ou les pores de ladite deuxième électrode ont un diamètre moyen inférieur à 50 nm.

Avantageusement, ledit empilement comporte une couche de première électrode poreuse, un séparateur poreux et une couche de deuxième électrode poreuse. Avantageusement cet empilement est imprégné par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium. Avantageusement, ledit électrolyte, de préférence ladite phase porteuse d'ions de lithium, est sélectionné dans le groupe formé par :

- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium ;
- un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- 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,

ledit polymère étant de préférence sélectionné dans le groupe formé par le poly(éthylène oxyde), le poly(propylène oxyde), le polydiméthylsiloxane, le polyacrylonitrile, le poly(méthyl méthacrylate), le poly(vinyl chloride), le poly(vinylidène fluoride), le PVDF-hexafluoropropylène.

Avantageusement, ledit matériau PA est le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou ledit matériau PC est le LiFePO_4 et/ou ledit matériau E est le Li_3PO_4 .

Avantageusement, ledit matériau PA est le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ledit matériau PC est le LiMn_2O_4 , et ledit matériau E est le Li_3PO_4 .

Avantageusement, ledit matériau PA est le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ledit matériau PC est le $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ et ledit matériau E est le Li_3PO_4 .

Avantageusement, ledit matériau PA est le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ledit matériau PC est le $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ avec $x+y+z=10$, et ledit matériau E est le Li_3PO_4 .

Avantageusement, ladite couche inorganique poreuse présente une épaisseur comprise entre 3 μm et 20 μm , et de préférence entre 5 μm et 10 μm .

Avantageusement, ladite couche poreuse d'une première électrode présente une surface spécifique comprise entre 10 m^2/g et 500 m^2/g .

Description détaillée

1. Définitions

Dans le cadre du présent document, la taille d'une particule est définie par sa plus grande dimension. Par « nanoparticule », on entend toute particule ou objet de taille nanométrique présentant au moins une de ses dimensions inférieure ou égale à 100 nm.

Dans le cadre du présent document, le terme « oxyde conducteur électronique » comprend les oxydes conducteurs électroniques et les oxydes semi-conducteurs électroniques.

Dans le cadre du présent document, un matériau ou une couche isolante électroniquement, de préférence une couche isolante électroniquement et conductrice ionique est un matériau ou une couche dont la résistivité électrique (résistance au passage des électrons) est supérieure à $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Par « liquide ionique » on entend tout sel liquide, apte à transporter des ions, 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, même à très basse température. De tels sels sont appelés « liquides ioniques à température ambiante », abrégé RTIL (Room Temperature Ionic Liquid).

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 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 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 mésoporeuse » une couche qui présente des mésopores. Comme cela sera expliqué ci-dessous, dans ces couches, les mésopores contribuent de manière significative au volume poreux total ; cet état de fait est traduit par l'expression « Couche mésoporeuse de porosité mésoporeuse supérieure à X % en volume » utilisée dans la description ci-dessous où X % est de préférence supérieur à 25 %, préférentiellement supérieur à 30 % et encore plus préférentiellement compris entre 30 et 50 % du volume total de la couche. La même remarque s'applique aux pores qui sont plus grands que les mésopores selon la définition de l'IUPAC donnée ci-dessus.

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 nanoparticules 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 nanoparticules primaires) en suspension dans une phase liquide sous 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.

Au sens de la présente invention le terme « couche d'électrolyte » se rapporte à la couche au sein d'un dispositif électrochimique, ce dispositif étant capable de fonctionner selon sa destination. A titre d'exemple, dans le cas où ledit dispositif électrochimique est une batterie secondaire aux ions de lithium le terme « couche d'électrolyte » désigne la « couche inorganique poreuse » imprégnée d'une phase porteuse d'ions de lithium. La couche d'électrolyte est un conducteur ionique, mais elle est isolante électroniquement. Ladite couche inorganique poreuse dans un dispositif électrochimique est ici aussi appelée « séparateur », selon la terminologie utilisée par l'homme du métier. Les couches d'électrodes sont également des couches inorganiques poreuses, mais elles sont appelées ici, selon le cas, « couches d'électrodes poreuses » ou « couche de première électrode poreuse » et « couche de deuxième électrode poreuse » ou « couche d'anode poreuse » ou « couche de cathode poreuse ».

Sauf mention contraire, les tailles de particules et d'agglomérats sont exprimées en D_{50} .

2. Description générale des couches formant le dispositif batterie

Selon une caractéristique essentielle du procédé selon l'invention, les couches d'électrodes poreuses et la couche inorganique poreuse, qui sont de préférence toutes les trois mésoporeuses, peuvent être déposées par des procédés différents, et notamment par voie électrophorétique, par extrusion, par un procédé d'enduction tel que l'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 (appelé « slot die coating » en anglais) ou par raclage (appelé « doctor blade » en anglais), ou encore par un procédé d'impression tel que le procédé d'impression par jet d'encre (appelé « ink-jet » en anglais) ou l'impression flexographique, et ce à partir d'une suspension d'agrégats ou d'agglomérats de nanoparticules, de préférence à partir d'une suspension concentrée contenant des agglomérats de nanoparticules.

Chaque électrode doit être en contact surfacique avec un collecteur de courant, qui doit présenter une conductivité métallique. Son épaisseur est avantageusement comprise entre 5 μm et 15 μm . Il se présente avantageusement sous la forme d'une feuille laminée ou électrodéposée (possiblement déposé sur un substrat en feuille polymère). Lors de la fabrication de la batterie, le collecteur de courant peut servir comme substrat pour le dépôt d'une première couche d'électrode ; il peut aussi être posé sur une couche d'électrode, avant thermocompression de l'empilement.

Le collecteur de courant cathodique est avantageusement sélectionné dans le groupe formé par : le molybdène, le tungstène, le tantale, le titane, le chrome, le nickel, l'acier inoxydable, l'aluminium, le carbone conducteur électronique (tel que le graphite, le graphène, les nanotubes de carbone).

La couche de cathode doit être poreuse, avec un revêtement d'un matériau présentant une excellente conductivité électronique, de préférence une conductivité métallique. Dans un mode de réalisation particulier la couche de cathode est mésoporeuse.

Dans un mode de réalisation avantageux, pouvant être combiné avec tous les autres modes de réalisation décrits ici, le matériau de cathode est le LiFePO_4 . Ce matériau présente plusieurs avantages. Il est stable à haute température et ne se dissout pas dans les électrolytes (contrairement au LiMn_2O_4 qui perd du manganèse au-delà de 55°C). Cependant, ce matériau est un isolant électronique ; il est avantageux de le revêtir après dépôt de la couche de cathode d'une mince couche d'un matériau conducteur électronique, comme cela sera décrit ci-dessous. Il fonctionne à bas potentiel et ne risque pas d'oxyder son collecteur de courant métallique ; cela permet un fonctionnement à une température plus élevée que les autres matériaux de cathode. Pour cette même raison on peut utiliser des formulations d'électrolyte plus fluides, par exemple des liquides ioniques dilués ; avec les cathodes fonctionnant à plus fort potentiel ces liquides peuvent oxyder le collecteur de courant cathodique, surtout à température élevée. Le choix du LiFePO_4 comme matériau de cathode permet donc à la batterie de fonctionner durablement à une température plus élevée.

Le séparateur doit être poreux. Dans un mode de réalisation particulier, pouvant être combiné avec tous les autres modes de réalisation décrits ici, la couche de séparateur est mésoporeuse. Son matériau doit rester stable au contact des électrodes. Dans un mode de réalisation avantageux on utilise du Li_3PO_4 .

La couche d'anode doit être poreuse. Dans un mode de réalisation particulier, pouvant être combiné avec tous les autres modes de réalisation décrits ici, la couche d'anode est mésoporeuse. Son matériau peut être le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ce matériau présente plusieurs avantages. Couplé à une cathode en LiFePO_4 , il permet de concevoir une batterie fonctionnant à une tension stable d'environ 1,5 V, ce qui est compatible avec la tension de fonctionnement de nombreux circuits électroniques. On fait ainsi l'économie d'un

régulateur en circuit intégré (par exemple de type LDO, Low-DropOut regulator) ou d'un convertisseur DC/DC pour adapter la tension en sortie de la batterie à celle requise par le circuit électronique ; cela présente un avantage pour les microbatteries.

Par ailleurs, c'est un matériau dimensionnellement stable, ce qui favorise une encapsulation à longue durée de vie. Il présente également l'avantage d'être peu coûteux.

Avantageusement la couche d'anode poreuse présente un revêtement d'un matériau avec une excellente conductivité électronique, qui est de préférence une conductivité métallique ; cela sera décrit ci-dessous. Au-dessus de ce revêtement on peut déposer une couche d'un isolant électronique présentant une conductivité ionique.

Le collecteur de courant anodique est avantageusement sélectionné dans le groupe formé par : le molybdène, le tungstène, le tantale, le titane, le chrome, le cuivre, l'acier inoxydable, l'aluminium, le carbone conducteur électronique. Il convient de noter que le cuivre ne convient pas comme collecteur de courant anodique lorsque la couche d'anode est déposée par électrophorèse. De même, le titane ne convient pas comme collecteur de courant cathodique, lorsque la couche de cathode est déposée par électrophorèse. Avec ces substrats, qui sont moins onéreux que la plupart des autres substrats cités, et qui présentent de ce fait un réel avantage économique, toutes les autres techniques de dépôt citées peuvent être utilisées pour les couches d'électrode poreuse.

Tout ce qui vient d'être dit dans cette section 2 s'applique aux couches poreuses et plus spécifiquement aux couches mésoporeuses.

3. Procédés de dépôt et de consolidation des couches

Pour fabriquer une couche d'électrode ou de séparateur poreuse, d'une manière générale, on dépose une couche d'une suspension ou d'une pâte de particules sur un substrat, par toute technique appropriée, et en particulier par un procédé sélectionné dans le groupe formé par : l'électrophorèse, l'extrusion, un procédé d'impression et de préférence l'impression par jet d'encre ou l'impression flexographique, un procédé d'enduction et de préférence à la racle, au rouleau, au rideau, par trempage, ou à travers une filière en forme de fente. La suspension se présente typiquement sous la forme d'une encre, c'est-à-dire d'un liquide assez fluide, mais peut aussi avoir une consistance pâteuse. La technique de dépôt et la conduite du procédé de dépôt doit être compatible avec la viscosité de la suspension ou de la pâte, et vice versa.

D'une manière générale, dans le cadre de la présente invention, la couche de première électrode peut avoir été être déposée sur une surface d'un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électronique, en effectuant la séquence des étapes (a1) et (a2), et le cas échéant l'étape (a3). Alternativement, la couche d'une première électrode peut avoir été déposée préalablement sur un substrat intermédiaire à l'étape (a1), séchée et ensuite détachée dudit substrat intermédiaire pour être, à l'étape (a2), soumise à une consolidation par pressage et/ou chauffage pour obtenir une plaque de première électrode poreuse, puis posée sur ledit premier collecteur de courant électronique. L'étape (a3), optionnelle, peut être effectuée avant ou après le dépôt de ladite plaque sur ledit premier collecteur de courant électronique. Lors du séchage et de la consolidation par pressage et/ou chauffage, ladite couche de première électrode subit un retrait qui, en fonction de l'épaisseur de ladite couche de première électrode, serait susceptible d'endommager ladite couche si cette dernière était fixée sur un substrat.

De même, la couche inorganique poreuse de matériau inorganique E peut être déposée sur ladite première couche d'électrode, en effectuant la séquence des étapes (b1) et (b2), ou, alternativement, la couche inorganique de matériau inorganique E peut avoir été déposée préalablement sur un substrat intermédiaire à l'étape (b1), séchée et ensuite détachée dudit substrat intermédiaire pour être soumise, avant ou après avoir été posée sur ladite première couche d'électrode, à une consolidation par pressage et/ou chauffage pour obtenir une couche inorganique poreuse.

Ces modes de réalisation avec substrat intermédiaire se prêtent particulièrement bien à la fabrication de couches d'une épaisseur supérieure à 10 μm , et plus particulièrement supérieure à 20 μm . Ces couches épaisses sont utilisées avantageusement dans des batteries avec une capacité supérieure à 1 mA h.

D'une manière générale, dans le cadre de la présente invention on peut utiliser des suspensions ou pâtes de particules PA, PC ou E avec une gamme de taille assez large.

Selon un premier mode de réalisation, qui convient surtout pour la fabrication de couches assez minces (typiquement ne dépassant pas environ 10 μm), on utilise de nanoparticules. Leur taille primaire peut être comprise entre environ 2 nm et environ 150 nm. Ces nanoparticules forment des agglomérats dont la taille est typiquement comprise entre 50 nm et 300 nm. On obtient ainsi des couches mésoporeuses. A titre d'exemple, on peut utiliser des agglomérats d'une taille comprise entre environ 100 nm et environ 200

nm avec des nanoparticules d'une taille primaire comprise entre environ 10 nm et environ 60 nm. La granulométrie des particules primaires est avantageusement monodisperse.

Selon un deuxième mode de réalisation, qui convient surtout pour la fabrication de couches assez épaisses (avec une épaisseur typiquement supérieure à environ 10 μm , et en particulier supérieure à environ 20 μm), on utilise des particules plus grosses, dont la taille peut atteindre 1 μm , ou même 5 μm ou même 10 μm pour des couches d'une épaisseur supérieure à quelques dizaines de μm , utilisables dans des batteries de forte capacité. Dans la suspension de départ ces particules ne sont normalement pas agglomérées et leur granulométrie est avantageusement monodisperse. Ce mode de réalisation convient en particulier lorsque le dépôt de la suspension ou pâte est effectué sur un substrat intermédiaire.

Ces couches épaisses conviennent en particulier pour la fabrication de batteries, notamment de batteries ayant une capacité supérieure à 1 mA h ou une capacité ne dépassant pas 1 mA h, telles qu'une batterie sous forme de pile bouton ou de composant CMS. Ces couches épaisses conviennent particulièrement aux monocellules, i.e. aux batteries comprenant une seule cellule, appelée « cellule batterie ». Dans ces batteries, ladite couche poreuse d'une première électrode (qu'il s'agisse d'une anode et/ou d'une cathode) présente avantageusement une épaisseur comprise entre 4 μm et 400 μm .

Après le dépôt à partir de la suspension ou pâte décrit ci-dessus, la couche déposée sera ensuite séchée. La couche séchée est ensuite consolidée pour obtenir la structure poreuse céramique recherchée. Cette consolidation sera décrite ci-dessous. Elle comprend un traitement thermique et / ou un traitement mécanique de compression, et éventuellement un traitement thermomécanique, typiquement une thermocompression. Au cours de ce traitement thermique, mécanique ou thermomécanique la couche d'électrode sera débarrassée de tout constituant et résidu organique (tel que la phase liquide de la suspension des particules, liants et d'éventuels produits tensioactifs) : elle devient une couche inorganique (céramique). La consolidation d'une plaque est de préférence effectuée après sa séparation de son substrat intermédiaire, car ce dernier risquerait d'être dégradé lors de ce traitement. Dans un mode de réalisation le traitement mécanique de compression est effectué avant le traitement thermique.

Les conditions de consolidation, notamment sa température, sa durée, la pression appliquée, dépendent notamment des matériaux, de la taille des particules et de leur état de cristallinité. Lors de ce traitement, les particules vont changer de forme et former un

réseau poreux continu par interdiffusion (phénomène connu sous le terme « necking »). Leur état cristallin va également se modifier au sens que la cristallinité s'améliore et le nombre de défauts diminue. Les nanoparticules amorphes peuvent cristalliser, mais cela nécessite une température relativement élevée. Pour cette raison, le choix du collecteur de courant, s'il est présent à ce stade, doit être adapté à cette température de traitement.

En particulier, on note que lorsque les nanopoudres déposées sur le substrat par encrage sont amorphes et/ou présentent de nombreux défauts ponctuels, il est alors nécessaire de réaliser un traitement thermique qui outre la consolidation permettra également de recristalliser le matériau dans la bonne phase cristalline avec la bonne stœchiométrie. Pour cela, il est généralement nécessaire de réaliser des traitements thermiques à des températures situées entre 500 et 700°C sous air. Le collecteur de courant devra alors résister à ce type de traitement thermique, et il est nécessaire d'utiliser des matériaux résistants à ces traitements à haute température, tels que l'acier inoxydable, le titane, le molybdène, le tungstène, le tantale, le chrome et leurs alliages.

Lorsque les poudres et/ou agglomérats de nanoparticules sont utilisées sous forme cristallisée, ce qui sera le cas en particulier avec des nanopoudres obtenues par synthèse hydro-solvothermale avec la bonne phase et structure cristalline, alors il est possible d'utiliser des traitements thermiques de consolidation sous atmosphère contrôlée, ce qui permettra d'utiliser des substrats moins nobles comme le nickel, le cuivre, l'aluminium. Puisque cette voie de synthèse permet d'obtenir des nanoparticules présentant une taille des particules primaires très faible, il sera également possible de réduire les températures et/ou durée des traitements thermiques de consolidation à des valeurs proches de 350°C ou 500°C, ce qui permet également d'élargir le choix des substrats.

Certaines synthèses dites pseudo-hydrothermales donnent cependant des nanoparticules amorphes qui auront besoin d'être recristallisées par la suite.

Une des conséquences de l'application de traitements thermiques de consolidation sous air, est qu'il n'est plus possible d'avoir de particules de noir de carbone dans l'électrode pour assurer une bonne conduction électronique de cette dernière. En effet, le carbone risque d'être calciné sous forme de CO₂ pendant ces traitements thermiques (surtout lorsque les températures avoisinent une valeur de 500°C).

Le traitement thermique de consolidation permet également un parfait séchage des couches d'électrodes. On peut ainsi utiliser des solvants aqueux et/ou organiques, tels que l'éthanol.

Le dépôt des couches, leur séchage et leur consolidation sont susceptibles de soulever certains problèmes qui seront discutés maintenant. Ces problèmes sont liés en partie au fait que lors de la consolidation des couches il se produit un retrait qui génère des contraintes internes.

Selon un premier mode de réalisation, on dépose les couches d'électrodes chacune sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique. On peut déposer sur ses deux faces des couches comportant la suspension de nanoparticules ou d'agglomérats de nanoparticules, par les techniques de dépôt indiquées ci-dessus.

Lorsque l'on cherche à augmenter l'épaisseur des électrodes, on observe que le retrait généré par la consolidation peut conduire soit à la fissuration des couches, soit à une contrainte de cisaillement au niveau de l'interface entre le substrat (qui est de dimension fixe) et l'électrode céramique. Lors que cette contrainte de cisaillement dépasse un seuil, la couche se décroche de son substrat.

Pour éviter ce phénomène, on préfère réaliser l'accroissement de l'épaisseur des électrodes par une succession d'opération de dépôt – frittage. Cette première variante du premier mode de réalisation du dépôt des couches donne un bon résultat, mais est peu productif. Alternativement, dans une deuxième variante, on dépose des couches d'une épaisseur plus importante, sur les deux faces d'un substrat perforé. Les perforations doivent avoir un diamètre suffisant pour que les deux couches du recto et du verso soient en contact au niveau des perforations. Ainsi, lors de la consolidation, les nanoparticules et/ou agglomérats de nanoparticules de matériau d'électrode en contact à travers les perforations dans le substrat se soudent, formant un point d'accroche (point de soudure entre les dépôts des deux faces). Cela limite la perte d'adhérence des couches sur le substrat pendant les étapes de consolidation.

Selon un deuxième mode de réalisation, on ne dépose pas les couches d'électrode sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, mais sur un substrat intermédiaire, temporaire. En particulier, on peut déposer, à partir de suspensions plus

concentrées en nanoparticules et/ou agglomérats de nanoparticules (i.e. moins fluides, de préférence pâteuses), des couches assez épaisses (appelées « green sheet » en anglais). On dépose ces couches épaisses par exemple par un procédé d'enduction, de référence à la racle (technique connue en anglais sous le terme « doctor blade » ou « tape casting ») ou par extrusion à travers une filière en forme de fente. Ledit substrat intermédiaire peut être une feuille polymère, par exemple du poly(téréphtalate d'éthylène), abrégé PET, ou en mylar. Lors du séchage, ces couches ne se fissurent pas. Pour la consolidation par traitement thermique (et de préférence déjà pour leur séchage) elles peuvent être détachées de leur substrat ; on obtient ainsi après découpe des plaques d'électrodes dites « crues » qui après traitement thermique de calcination et frittage partiel donneront des plaques céramiques poreuses et autoportées. Ce mode de réalisation est particulièrement adapté à la fabrication de plaques assez épaisses. N'étant pas déposées sur un substrat rigide elles peuvent subir un retreint pendant le traitement de consolidation sans risque d'apparition de fissures.

On réalise ensuite un empilement de trois couches, à savoir deux plaques d'électrodes de même polarité séparées par une feuille métallique capable d'agir comme collecteur de courant électrique. Cet empilement est ensuite assemblé par un traitement thermomécanique, comprenant un pressage et un traitement thermique, de préférence simultanément. Dans une variante, pour faciliter le collage entre les plaques de céramique et la feuille métallique, l'interface peut être revêtue d'une couche permettant un collage conducteur électronique. Cette couche peut être une couche sol-gel (de préférence de type permettant à obtenir après traitement thermique la composition chimique des électrodes) possiblement chargée de particules d'un matériau conducteur électronique, qui fera une soudure céramique entre l'électrode poreuse et la feuille métallique. Cette couche peut également être constituée d'une couche mince de nanoparticules d'électrode non frittés, ou d'une couche mince d'une colle conductrice (chargée de particules de graphite par exemple), ou encore une couche métallique d'un métal à bas point de fusion, ou encore une colle conductrice.

Ladite feuille métallique 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 déposée par voie électrochimique, par

exemple une feuille de cuivre électrodéposée ou une feuille de nickel électrodéposée, ou encore une feuille de graphite.

En tous les cas, on obtient une électrode céramique, sans liant organique, poreuse, située de part et d'autre d'un collecteur de courant électronique, qui est typiquement un collecteur à conductivité métallique.

Dans une variante du procédé selon l'invention, on réalise des batteries sans utiliser des collecteurs de courant à conductivité métallique. Cela est possible dans le cas où les plaques d'électrodes sont suffisamment conductrices électroniquement, pour assurer le passage des électrons sur les extrémités des électrodes. Une conductivité électronique suffisante peut être observée dans le cas où la surface poreuse a été revêtue d'une couche conductrice électronique, comme cela sera décrit ci-dessous.

On note que pendant les étapes de dépôt des couches il est possible d'utiliser certains liants organiques et/ou solvants organiques. Ces matières organiques sont par la suite éliminées par un traitement thermique en atmosphère oxydante ; ce traitement est une pyrolyse.

Tout ce qui vient d'être dit dans cette section 3 s'applique aux couches poreuses et plus spécifiquement aux couches mésoporeuses.

4. Dépôt d'une couche mince conducteur électronique dans le réseau poreux des électrodes

Cette étape est optionnelle. La couche mince conducteur électronique diminue la résistance série de la couche d'électrode. Pour des électrodes d'une épaisseur qui ne dépasse pas quelques micromètres (typiquement 2 μm à 5 μm), le dépôt de cette couche mince conducteur électronique n'est pas indispensable. En revanche, pour améliorer la puissance de la batterie, et/ou pour augmenter l'épaisseur des électrodes (par exemple au-delà de 10 μm) le dépôt de cette couche mince conducteur électronique représente un mode de réalisation préféré de l'invention. A titre d'exemple, cette couche mince conducteur électronique est très avantageuse dans le cas de monocellules épaisses mentionnés dans la section 3 ci-dessus, car leur résistance série serait autrement trop grande.

Selon ce mode de réalisation de l'invention, on dépose, sur et à l'intérieur des pores de la couche d'électrode poreuse, un revêtement d'un matériau conducteur électronique. Avantageusement, au moins une des deux couches poreuses, de préférence la couche poreuse réalisée en un matériau PC, comporte, sur et à l'intérieur de ses pores, un revêtement d'un matériau conducteur électronique. Ce matériau conducteur électronique peut être déposé sur la couche poreuse réalisée en un matériau PC comme indiqué ci-après (couche poreuse de cathode) et/ou sur la couche poreuse réalisée en un matériau PA comme indiqué ci-après (couche poreuse d'anode). Ce matériau conducteur électronique est avantageusement déposé sur la couche poreuse réalisée en un matériau PC comme indiqué ci-après (couche poreuse de cathode). Le revêtement d'un matériau conducteur électronique sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse de cathode (i.e. cathode) permet de bloquer les réactions parasites à la surface de la cathode qui dégradent la durée de vie. La présence d'un tel revêtement sur une cathode à base de manganèse permet d'éviter la dissolution de Mn^{2+} dans l'électrolyte.

Ce matériau conducteur électronique peut être déposé par la technique de dépôt de couches atomiques (abrégié ALD, Atomic Layer Deposition) ou à partir d'un précurseur liquide. Ledit matériau conducteur électronique peut être du carbone ou un matériau oxyde conducteur électronique. Son épaisseur est typiquement de l'ordre de 0,5 nm à 20 nm, et de manière préférée comprise entre 0,5 nm et 10 nm. Ce revêtement recouvre sensible toute la surface des pores.

Pour déposer une couche de carbone à partir d'un précurseur liquide, la couche mésoporeuse peut être immergée dans une solution riche d'un précurseur de carbone (par exemple une solution d'un glucide, tel que le saccharose). Ensuite la couche est séchée et soumise à un traitement thermique, de préférence sous atmosphère inerte, tel que sous azote, à une température suffisante pour pyrolyser le précurseur de carbone. Ainsi se forme un revêtement très mince de carbone sur toute la surface interne de la couche poreuse, parfaitement répartie. Ce revêtement confère à l'électrode une bonne conduction électronique, quelle que soit son épaisseur. On note que ce traitement est possible après frittage car l'électrode est entièrement solide, sans résidus organiques, et résiste aux cycles thermiques imposés par les différents traitements thermiques.

Cette couche conductrice électronique réduit la résistance série de la batterie, ce qui est très avantageux pour des électrodes relativement épaisses, qui montreraient autrement une résistance trop élevée. Cela accroît aussi la possibilité de délivrer avec une telle batterie une forte puissance impulsionnelle.

Cette couche conductrice électronique peut également protéger la surface de l'anode à haute température contre d'éventuelles réactions parasites de l'anode avec l'électrolyte.

La couche d'un matériau conducteur électronique peut être formée, de manière très avantageuse, par immersion dans une phase liquide comportant un précurseur dudit matériau conducteur électronique suivie de la transformation dudit précurseur d'un matériau conducteur électronique en matériau conducteur électronique par traitement thermique. Ce procédé est simple, rapide, facile à mettre en œuvre et est moins onéreux que la technique de dépôt de couches atomiques ALD.

Pour déposer une couche d'un matériau oxyde conducteur électronique à partir d'un précurseur liquide, la couche poreuse (i.e. réseau poreux de l'électrode telle qu'une cathode ou une anode), peut être immergée dans une solution riche d'un précurseur dudit matériau oxyde conducteur électronique. Ensuite la couche est séchée et soumise à un traitement thermique, tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante afin de transformer ledit précurseur du matériau oxyde conducteur électronique en matériau oxyde conducteur électronique.

Avantageusement, ledit précurseur du matériau oxyde conducteur électronique peut être 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. Ces éléments métalliques, de préférence ces cations métalliques, peuvent avantageusement être choisis parmi l'étain, le zinc, l'indium, le gallium, ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments. Les 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, 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.

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

- l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium (In_2O_3), l'oxyde de gallium (Ga_2O_3), un mélange de deux de ces oxydes tel que l'oxyde d'indium-étain correspondant

à un mélange d'oxyde d'indium (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (SnO_2), un mélange de trois de ces oxydes ou un mélange de quatre 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 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),

- 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 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),

- 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).

Pour obtenir une couche d'un matériau conducteur électronique, de préférence d'un matériau oxyde conducteur électronique, à partir d'un alcoolate, d'un oxalate ou d'un acétate, la couche poreuse (i.e. réseau poreux de l'électrode telle qu'une cathode ou une anode) peut être immergée dans une solution riche du précurseur du matériau conducteur électronique souhaité. Ensuite l'électrode est séchée et soumise à un traitement thermique à une température suffisante pour transformer (calciner) le précurseur du matériau conducteur électronique d'intérêt. Ainsi se forme un revêtement du matériau conducteur électronique, de préférence un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique, plus préférentiellement en SnO_2 , en ZnO , en In_2O_3 , Ga_2O_3 , ou en oxyde d'indium-étain, sur toute la surface interne de l'électrode, parfaitement répartie.

La présence d'un revêtement conducteur électronique sous forme d'oxyde à la place d'un revêtement carboné sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse 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 un revêtement conducteur électronique sous forme d'oxyde à la place d'un revêtement carboné confère, entre autres, une meilleure conduction électronique à l'électrode finale. En effet, la présence de cette couche d'oxyde conducteur électronique sur et à l'intérieur des pores de la couche ou plaque poreuse, notamment du fait que le revêtement conducteur électronique soit sous forme d'oxyde, 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 revêtement conducteur électronique sous forme d'oxyde, notamment de type In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 ou un mélange d'un ou plusieurs de ces oxydes, sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse d'un matériau actif d'électrode, lorsque l'électrode est épaisse, et/ou que les matériaux actifs de la couche poreuse sont trop résistifs. La présence d'un revêtement de ZnO sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse confère à l'électrode d'excellentes performances électrochimiques à haute température, et permet d'accroître significativement la stabilité et la durée de vie de l'électrode.

L'électrode selon l'invention est poreuse, de préférence mésoporeuse et sa surface spécifique est 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 sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse vont 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 conducteurs électroniques, déposés sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse confère à l'électrode une excellente conductivité électronique.

C'est essentiellement la combinaison synergique d'une couche ou plaque poreuse élaborée à partir d'un matériau actif d'électrode, et d'un revêtement conducteur électronique sous forme d'oxyde disposé sur et à l'intérieur des pores de ladite couche ou plaque poreuse qui permet d'améliorer les propriétés finales de l'électrode, notamment d'obtenir des électrodes épaisses sans accroître la résistance interne de l'électrode.

Par ailleurs, le revêtement conducteur électronique sous forme d'oxyde sur et à l'intérieur des pores d'une couche poreuse est plus facile et moins cher à réaliser qu'un revêtement carboné. En effet, dans le cas des revêtements en matériau conducteur électronique sous forme d'oxyde, la transformation du précurseur du matériau conducteur électronique en

revêtement conducteur électronique n'a pas besoin d'être réalisée sous atmosphère inerte contrairement au revêtement carboné.

De manière optionnelle, on peut déposer au-dessus de cette couche conductrice électronique, i.e. au-dessus de cette couche dudit revêtement d'un matériau conducteur électronique, une couche qui est électroniquement isolante et qui présente une bonne conductivité ionique ; son épaisseur est typiquement de l'ordre de 1 nm à 20 nm. Cette couche électroniquement isolante et qui présente une conductivité ionique permet d'améliorer la tenue de l'électrode (anode et/ou cathode) en température, et *in fine* d'accroître la tenue en température de la batterie.

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 le Nafion™, n° CAS 31175-20-9).

Cette couche, ou cet ensemble de couches, a différentes fonctions. Une première fonction est d'améliorer la conductivité électrique de l'électrode, sachant que la conductivité intrinsèque des électrodes en LiMn_2O_4 ou LiFePO_4 n'est pas très élevée. Une deuxième fonction est de limiter la dissolution d'ions issus de l'électrode et leur migration vers l'électrolyte, sachant que dans les électrodes en LiMn_2O_4 le manganèse risque de se dissoudre dans certains électrolytes liquides, notamment à température élevée. Et enfin, du fait du procédé utilisé dans la présente invention, le dépôt de ladite couche conductrice ionique et isolante électronique s'étend à la surface métallique du collecteur et protège ce dernier contre la corrosion. Si seule la couche conductrice électronique est présente, elle assurera la fonction d'améliorer la conductivité électrique de l'électrode et celle de limiter la dissolution de d'électrode. Si la couche conductrice électronique est recouverte d'une couche conductrice ionique, c'est cette dernière qui assurera principalement les fonctions de protection, comme décrit ci-dessus.

Pour résumer, avec ces revêtements déposés sur et à l'intérieur des pores de la couche d'électrode poreuse, on cherche à obtenir deux effets : l'accroissement de la conductivité électronique et la protection contre la dissolution dans l'électrolyte à haute température. Soit ces deux effets sont obtenus avec un seul revêtement, à savoir une couche conductrice électronique, soit un seul revêtement ne suffit pas à obtenir les deux effets dans quel cas on peut déposer deux couches, par exemple, une première couche pour

obtenir la conduction électronique et une seconde couche, conductrice ionique et isolante électronique ; pour obtenir la protection à haute température.

5. Imprégnation par un électrolyte liquide

Cette imprégnation est expliquée ici pour les couches mésoporeuses. Sauf mention contraire elle s'applique également plus généralement aux couches poreuses présentant des pores plus grands que mésoporeux.

Pour que ladite couche poreuse de séparateur puisse remplir sa fonction d'électrolyte, elle doit être imprégnée par un liquide porteur de cations mobiles ; dans le cas d'une batterie aux ions de lithium ce cation est un cation de lithium. D'une manière générale, cette phase porteuse d'ions de lithium est dans le groupe formé par :

- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium ;
- un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- 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,

ledit polymère étant de préférence sélectionné dans le groupe formé par le poly(éthylène oxyde), le poly(propylène oxyde), le polydiméthylsiloxane, le polyacrylonitrile, le poly(méthyl méthacrylate), le poly(vinyl chloride), le poly(vinylidène fluoride), le PVDF-hexafluoropropylène.

L'imprégnation peut être faite à différentes étapes du procédé. Elle peut se faire notamment sur les cellules empilées et thermocompressées, c'est-à-dire une fois la batterie terminée. Elle peut aussi se faire après encapsulation, à partir des bords de découpe. Plus particulièrement, l'empilement comportant une couche de première électrode poreuse, un séparateur poreux et une couche de deuxième électrode poreuse est imprégné par ledit électrolyte liquide. L'électrolyte liquide rentre instantanément par capillarité dans les porosités des couches mésoporeuses et reste confiné dans la structure mésoporeuse. Lesdits liquides ioniques peuvent être des sels fondus à température ambiante (ces produits sont connus sous la désignation RTIL, Room Temperature Ionic Liquid), ou des liquides ioniques qui sont solides à la température ambiante. Les liquides ioniques solides à la température ambiante doivent être chauffés pour les liquéfier pour imprégner la structure mésoporeuse ; ils se solidifient après leur

pénétration dans la structure mésoporeuse. Dans le cadre de la présente invention on préfère les RTIL.

Ledit polymère conducteur ionique peut être fondu pour être mélangé au sel de lithium et cette phase fondue peut ensuite être imprégnée dans la mésoporosité. De même, ledit polymère peut être un liquide à la température ambiante, ou bien un solide, qui est alors chauffé pour le rendre liquide en vue de son imprégnation dans la structure mésoporeuse. La phase porteuse d'ions de lithium peut être une solution électrolytique comprenant un liquide ionique. Le liquide ionique est constitué d'un cation associé à un anion ; cet anion et ce cation sont choisis de manière à ce que le liquide ionique soit à l'état liquide dans la plage de température de fonctionnement de l'accumulateur. Le liquide ionique présente l'avantage d'avoir une stabilité thermique élevée, une inflammabilité réduite, d'être non volatile, d'être peu toxique et une bonne mouillabilité des céramiques, qui sont des matières pouvant être employées comme matériaux d'électrode.

Les cations de ce liquide ionique sont préférentiellement sélectionnés dans le groupe formé par les composés cationiques et familles de composés cationiques suivants : imidazolium (tel que le cation 1-pentyl-3-méthylimidazolium, abrégé PMIM), ammonium, pyrrolidinium, et / ou les anions de ce liquide ionique sont préférentiellement sélectionnés dans le groupe formé par les composés anioniques et familles de composés anioniques suivants : bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, bis(trifluorosulfonyl)imide, trifluorométhylsulfonate, tétra-fluoroborate, hexafluorophosphate, 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolium (abrégé TDI), bis(oxalato)borate (abrégé BOB), oxalyldifluoroborate (abrégé DFOB), bis(mandelato)borate (abrégé BMB), bis(perfluoropinacolato) borate (abrégé BPFPB).

Dans le cadre de la présente invention, les liquides ioniques confèrent une meilleure résistance à haute température à la batterie. Leur utilisation est également recommandée lorsque l'on utilise une cathode à base de LiMn_2O_4 car dans ces conditions, la dissolution du manganèse, qui est indésirable, est fortement ralentie. Ce matériau de cathode fonctionne à un potentiel élevé de l'ordre de 4,2 V, ce qui pose le problème de la corrosion de la surface métallique du collecteur ; la cinétique de cette corrosion oxydative dépend à la fois du potentiel, de la température et de la nature de l'électrolyte. Cette corrosion peut être ralenti lorsque l'on utilise un liquide ionique sans solvant, et lorsque le liquide ionique comprend des molécules ne contenant pas de soufre ; pour cette raison on préfère les sels de lithium sans soufre dans les liquides ioniques, tels que le lithium bis(oxalato)borate (couramment abrégé « LiBOB », N° CAS : 244761-29-3), le lithium difluoro(oxalato)borate (couramment abrégé « LiDFOB », N° CAS : 409071-16-5), le

lithium 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl) imidazole (couramment abrégé « LiTDI », N° CAS : 761441-54-7). Cette corrosion dépend bien évidemment aussi de la nature de ladite surface métallique, et à ce titre le molybdène, le tungstène et le titane sont particulièrement résistants.

En revanche, avec une cathode en LiFePO_4 on peut utiliser des solvants dans la formulation de la phase liquide de l'électrolyte car ce matériau de cathode présente un potentiel de fonctionnement aux environs de 3,0 V, et à cette valeur on n'observe pas de corrosion au niveau des collecteurs métalliques.

A titre d'exemple, quelques électrolytes utilisables dans le cadre de la présente invention sont : un électrolyte comprenant du N-butyl-N-méthyl-pyrrolidinium 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl) imidazole ($\text{Pyr}_{14}\text{TDI}$), et un électrolyte comprenant du 1-Méthyl-3-propylimidazolium 4,5-dicyano-2-(trifluoro-méthyl)imidazolid (PMIM-TDI) et du 4,5-dicyano-2-(trifluoro-méthyl) imidazolid de lithium (LiTDI). On peut aussi utiliser du $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$ et du LiTFSI.

Avantageusement, le liquide ionique peut être un cation de type 1-Ethyl-3-méthylimidazolium (appelé aussi EMI^+ ou EMIM^+) et/ou le n-propyl-n-méthylpyrrolidinium (appelé aussi Pyr_{13}^+) et/ou le n-butyl-n-méthylpyrrolidinium (appelé aussi Pyr_{14}^+), associés à des anions de type bis (trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI^-) et/ou bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-). Dans un mode de réalisation avantageux l'électrolyte liquide contient au moins 50 % en masse de liquide ionique, qui est de préférence du $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$.

Parmi les autres cations qui peuvent être utilisés dans ces liquides ioniques on cite encore le PMIM^+ . Parmi les autres anions qui peuvent être utilisés dans ces liquides ioniques on cite encore le BF_4^- , le PF_6^- , le BOB^- , le DFOB^- , le BMB^- , le BPPFB^- . 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 γ -butyrolactone. La γ -butyrolactone empêche la cristallisation des liquides ioniques induisant une plage de fonctionnement en température de ces derniers plus importante, notamment à basse température. Avantageusement, lorsque la cathode poreuse comprend un phosphate lithié, la phase porteuse d'ions de lithium comprend un électrolyte solide tel que du LiBH_4 ou un mélange de LiBH_4 avec un ou plusieurs composés choisis parmi LiCl, LiI et LiBr. Le LiBH_4 est un bon conducteur du lithium et possède un point de fusion bas facilitant son imprégnation dans les électrodes poreuses, notamment par trempage. Du fait de ses propriétés extrêmement réductrices, le LiBH_4 est peu utilisé comme électrolyte. L'emploi

d'un film protecteur en surface de l'électrode poreuse en phosphate lithié empêche la réduction des matériaux de cathode par le LiBH_4 et évite sa dégradation.

D'une manière générale, il est avantageux que la phase porteuse d'ions de lithium comprenne entre 10% et 40% massique d'un solvant, de préférence entre 30 et 40% massique d'un solvant, et encore plus préférentiellement entre 30 et 40% massique de γ -butyrolactone, de glyme ou de polycarbonate. Dans un mode de réalisation avantageux la phase porteuse d'ions de lithium comprend plus de 50% massique d'au moins un liquide ionique et moins de 50% de solvant, ce qui limite les risques de sécurité et d'inflammation en cas de dysfonctionnement des batteries comprenant une telle phase porteuse d'ions de lithium.

Dans des modes de réalisation avantageux la phase porteuse d'ions de lithium comprend :

- un sel de lithium ou d'un mélange de sels de lithium choisis dans le groupe formé : LiTFSI, LiFSI, LiBOB, LiDFOB, LiBMB, LiBPFPPB et LiTDI ; la concentration en sel de lithium est de préférence comprise entre 0,5 mol/L et 4 mol/L ; la demanderesse a trouvé que l'utilisation d'électrolyte assez concentré en sels de lithium favorise les performances en recharge très rapide ;
- un solvant ou d'un mélange de solvant à une teneur massique inférieure à 40 % et de préférence inférieure ou égale à 20 % ; ce solvant peut être par exemple le γ -butyrolactone, le polycarbonate, les glymes ;
- optionnellement des additifs pour stabiliser les interfaces et limiter les réactions parasites, comme les sels de 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazole connu sous le sigle TDI, ou le vinylcarbonate, connu sous le sigle VC.

Dans un autre mode de réalisation, la phase porteuse d'ions de lithium comprend :

- entre 30 et 40% massique d'un solvant, de préférence entre 30 et 40% massique de γ -butyrolactone, ou PC ou glyme, et
- plus de 50% massique d'au moins un liquide ionique, de préférence plus de 50% massique de $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$.

A titre d'exemple, la phase porteuse d'ions de lithium peut être une solution électrolytique comprenant du $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, du LiTFSI et de la γ -butyrolactone, de préférence une solution électrolytique comprenant environ 90% massique de $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, 0,7 M de LiTFSI, 2% de LiTDI et 10% massique de γ -butyrolactone.

6. Description de quelques batteries particulièrement avantageuses

Nous décrivons ici quelques batteries particulièrement avantageuses susceptibles d'être fabriquées avec le procédé selon l'invention.

Un premier mode de réalisation avantageux est une microbatterie avec :

une cathode en LiFePO_4 d'une épaisseur comprise entre environ 1 μm et environ 10 μm , avec une porosité mésoporeuse d'environ 35 % à environ 60 % comportant, de préférence, sur et à l'intérieur de ses pores une couche d'un revêtement d'un matériau conducteur électronique (couche de carbone à conductivité métallique ou couche d'un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique, de préférence choisi parmi In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 et un mélange d'un ou plusieurs de ces oxydes), d'une épaisseur de quelques nanomètres sur toute la surface mésoporeuse ;

un séparateur en Li_3PO_4 d'une épaisseur comprise entre environ 1 μm et environ 10 μm avec une porosité mésoporeuse d'environ 35 % et environ 60 % ;

une anode en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ d'une épaisseur comprise entre environ 1 μm et environ 10 μm avec une porosité mésoporeuse d'environ 35 % à environ 60 % comportant, de préférence, sur et à l'intérieur de ses pores une couche d'un revêtement d'un matériau conducteur électronique (couche de carbone à conductivité métallique ou couche d'un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique, de préférence choisi parmi In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 et un mélange d'un ou plusieurs de ces oxydes), d'une épaisseur de quelques nanomètres sur toute la surface mésoporeuse.

La couche d'un revêtement d'un matériau conducteur électronique n'est pas nécessaire tant que les couches ne sont pas trop épaisses, i.e. tant qu'au moins l'épaisseur des électrodes reste inférieure à environ 5 μm ou 6 μm .

L'électrolyte peut être un liquide ionique, par exemple le EMIM-TFSI + LiFSI ou le $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$ + LiTFSI.

Une telle batterie fonctionne dans une plage de température particulièrement large, entre environ -40°C et environ $+125^\circ\text{C}$. Elle peut être rechargée très rapidement, à environ 80 % de sa capacité totale en moins de 3 minutes. Elle ne présente pas de risque d'emballement thermique.

Un deuxième mode de réalisation avantageux est une microbatterie formée par :

une cathode en LiMn_2O_4 d'une épaisseur comprise entre environ 2 μm et environ 10 μm , avec une porosité mésoporeuse d'environ 35 % à environ 60 % comportant, de préférence, sur et à l'intérieur de ses pores une couche d'un revêtement d'un matériau conducteur électronique (couche de carbone ou couche d'un revêtement d'un matériau

oxyde conducteur électronique, de préférence choisi parmi In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 et un mélange d'un ou plusieurs de ces oxydes), d'une épaisseur d'environ 1 nanomètre sur toute la surface mésoporeuse puis recouverte d'environ 2 nanomètres d'un film polymère de type Nafion ;

un séparateur en Li_3PO_4 d'une épaisseur comprise entre environ 1 μm et environ 10 μm avec une porosité mésoporeuse d'environ 35 % et environ 60 % ;

une anode en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ d'une épaisseur comprise entre environ 2 μm et environ 10 μm avec une porosité mésoporeuse d'environ 35 % à environ 60 % comportant, de préférence, sur et à l'intérieur de ses pores une couche d'un revêtement d'un matériau conducteur électronique (couche de carbone ou couche d'un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique, de préférence choisi parmi In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 et un mélange d'un ou plusieurs de ces oxydes), d'une épaisseur d'environ 1 à 2 nanomètres sur toute la surface mésoporeuse.

L'électrolyte peut être un liquide ionique, par exemple le EMIM-TFSI + LiFSI ou le $\text{Pr}_{14}\text{TFSI}$ + LiTDI ou le $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$ + LiTFSI. Ce dernier étant moins fluide (et nécessitant souvent d'être dilué dans un solvant approprié) et stable jusqu'à environ 5,0 V, le premier étant stable jusqu'à environ 4,7 V, le second jusqu'à 4,6 V.

Une telle batterie fonctionne entre environ -40°C et environ $+70^\circ\text{C}$. Elle peut être rechargée très rapidement, à environ 80 % de sa capacité totale en moins de 3 secondes. Elle ne présente pas de risque d'emballement thermique.

Un troisième mode de réalisation avantageux est une microbatterie avec :

une cathode en $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ d'une épaisseur comprise entre environ 1 μm et environ 10 μm , avec une porosité mésoporeuse d'environ 35 % à environ 60 % comportant, de préférence, sur et à l'intérieur de ses pores une couche d'un revêtement d'un matériau conducteur électronique (couche de carbone à conductivité métallique ou couche d'un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique, de préférence choisi parmi In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 et un mélange d'un ou plusieurs de ces oxydes), d'une épaisseur de quelques nanomètres sur toute la surface mésoporeuse ;

un séparateur en Li_3PO_4 d'une épaisseur comprise entre environ 1 μm et environ 10 μm avec une porosité mésoporeuse d'environ 35 % et environ 60 % ;

une anode en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ d'une épaisseur comprise entre environ 1 μm et environ 10 μm avec une porosité mésoporeuse d'environ 35 % à environ 60 % comportant, de

préférence, sur et à l'intérieur de ses pores une couche d'un revêtement d'un matériau conducteur électronique (couche de carbone à conductivité métallique ou couche d'un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique, de préférence choisi parmi In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 et un mélange d'un ou plusieurs de ces oxydes), d'une épaisseur de quelques nanomètres sur toute la surface mésoporeuse.

La couche d'un revêtement d'un matériau conducteur électronique n'est pas nécessaire tant que les couches ne sont pas trop épaisses, i.e. tant qu'au moins l'épaisseur des électrodes reste inférieure à environ 5 μm ou 6 μm .

L'électrolyte peut être un liquide ionique, par exemple le EMIM-TFSI + LiTFSI ou le Pyr₁₄TFSI + LiTFSI.

Une telle batterie fonctionne dans une plage de température particulièrement large, entre environ -40°C et environ +85°C. Elle peut être rechargée très rapidement, à environ 80 % de sa capacité totale en moins de 3 minutes. Elle ne présente pas de risque d'emballement thermique.

Un quatrième mode de réalisation avantageux est une microbatterie avec :

une cathode en $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ avec $x+y+z=10$, d'une épaisseur comprise entre environ 1 μm et environ 10 μm , avec une porosité mésoporeuse d'environ 35 % à environ 60 % comportant, de préférence, sur et à l'intérieur de ses pores une couche d'un revêtement d'un matériau conducteur électronique (couche de carbone à conductivité métallique ou couche d'un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique, de préférence choisi parmi In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 et un mélange d'un ou plusieurs de ces oxydes), d'une épaisseur de quelques nanomètres sur toute la surface mésoporeuse ;

un séparateur en Li_3PO_4 d'une épaisseur comprise entre environ 1 μm et environ 10 μm avec une porosité mésoporeuse d'environ 35 % et environ 60 % ;

une anode en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ d'une épaisseur comprise entre environ 1 μm et environ 10 μm avec une porosité mésoporeuse d'environ 35 % à environ 60 % comportant, de préférence, sur et à l'intérieur de ses pores une couche d'un revêtement d'un matériau conducteur électronique (couche de carbone à conductivité métallique ou couche d'un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique, de préférence choisi parmi In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 et un mélange d'un ou plusieurs de ces oxydes), d'une épaisseur de quelques nanomètres sur toute la surface mésoporeuse.

La couche d'un revêtement d'un matériau conducteur électronique n'est pas nécessaire tant que les couches ne sont pas trop épaisses, i.e. tant qu'au moins l'épaisseur des électrodes reste inférieure à environ 5 μm ou 6 μm .

L'électrolyte peut être un liquide ionique, par exemple le EMIM-TFSI + LiFSI ou le Pyr₁₄TFSI + LiTFSI.

Une telle batterie fonctionne entre environ -20°C et environ +85°C. Elle présente une capacité élevée. Elle ne présente pas de risque d'emballement thermique.

EXEMPLES :

Exemple 1 :

On a réalisé des batteries avec la structure suivante :

La cathode était en LiFePO₄, d'une épaisseur de 7 µm, avec une porosité mésoporeuse d'environ 50 % et une couche de carbone à conductivité métallique d'une épaisseur de quelques nanomètres déposée sur toute la surface mésoporeuse. La capacité de cette cathode était d'environ 145 mAh/g.

Le séparateur était en Li₃PO₄, d'une épaisseur d'environ 6 µm, avec une porosité mésoporeuse d'environ 50 %.

L'anode était en Li₄Ti₅O₁₂, d'une épaisseur de 8 µm, avec une porosité mésoporeuse d'environ 50 % et un dépôt d'une couche de carbone à conductivité métallique d'une épaisseur de quelques nanomètres sur toute la surface mésoporeuse. La capacité de cette cathode était d'environ 130 mAh/g.

L'électrolyte était le liquide ionique de EMIM-TFSI + LiFSI à raison de 0,7 M, ou le liquide ionique Pyr₁₄TFSI + LiTFSI toujours à 0,7M.

Une telle batterie présente les caractéristiques suivantes :

Densité de capacité volumique :	70 mAh/cm ³
Densité d'énergie volumique :	120 mWh/cm ³
Puissance pulse :	500 C
Puissance continue :	50 C
Plage de température de fonctionnement :	de -40°C à +125°C
Recharge rapide :	80% de la charge en moins de 3 minutes
Sécurité :	Pas de risque d'emballement thermique

Exemple 2 :

On a réalisé des microbatteries avec la structure suivante :

La cathode était en LiMn₂O₄, d'une épaisseur de 8 µm, avec une porosité mésoporeuse d'environ 50 %, une couche de carbone à conductivité métallique d'une épaisseur de

quelques nanomètres déposée sur toute la surface mésoporeuse, et au-dessus de cette couche de carbone une couche d'alumine d'une épaisseur de quelques nanomètres. La capacité de cette cathode était d'environ 130 mAh/g.

Le séparateur était en Li_3PO_4 , d'une épaisseur d'environ 6 μm , avec une porosité mésoporeuse d'environ 50 %.

L'anode était en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, d'une épaisseur de 8 μm , avec une porosité mésoporeuse d'environ 50 %, une couche de carbone à conductivité métallique d'une épaisseur de quelques nanomètres sur toute la surface mésoporeuse, et au-dessus de cette couche de carbone une couche d'alumine d'une épaisseur de quelques nanomètres. La capacité de cette cathode était d'environ 130 mAh/g.

L'électrolyte était le liquide ionique $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI} + \text{LiTFSI}$ à raison de 0,7 M.

Une telle batterie présente les caractéristiques suivantes :

Densité de capacité volumique :	60 mAh/cm ³
Densité d'énergie volumique :	150 mWh/cm ³
Puissance pulse :	500 C
Puissance continue :	50 C
Plage de température de fonctionnement :	de -40°C à +70°C
Recharge rapide :	80% de la charge en moins de 3 minutes
Sécurité :	Pas de risque d'emballement thermique

REVENDICATIONS

1. Batterie à ions de lithium, de préférence choisie parmi une microbatterie ayant une capacité ne dépassant pas à 1 mA h et une batterie ayant une capacité supérieure à 1 mA h, comprenant au moins un empilement qui comprend successivement : un premier collecteur de courant électronique, une première électrode poreuse, un séparateur poreux, une deuxième électrode poreuse, et un deuxième collecteur de courant électronique, sachant que l'électrolyte de ladite batterie est un liquide chargé d'ions de lithium confiné dans lesdites couches poreuses, ladite batterie étant caractérisé en ce que :

- ladite première électrode est une anode et comprend une couche poreuse réalisée en un matériau PA sélectionné dans le groupe formé par :

le $\text{Nb}_{2-x}\text{M}^1_x\text{O}_{5-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci
- et où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

le $\text{Nb}_{18-x}\text{M}^1_x\text{W}_{16-y}\text{M}^2_y\text{O}_{93-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- M^1 et M^2 sont 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci,
- et où $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

le $\text{Nb}_{16-x}\text{M}^1_x\text{W}_{5-y}\text{M}^2_y\text{O}_{55-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- M^1 et M^2 sont 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci,
- et où $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

le $\text{Nb}_2\text{O}_{5-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$, le $\text{Nb}_{16}\text{W}_{16}\text{O}_{93-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$, le $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et le $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{V}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}$ et $0 \leq x \leq 0,25$ et dans lesquels une partie des atomes d'oxygène peut être substitué par des atomes d'halogène et/ou qui peut être dopé par des atomes d'halogène, et ladite couche étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 70% en volume, de préférence entre 25 % et 65 %, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 60 %,

- ledit séparateur comprend une couche inorganique poreuse réalisée en un matériau inorganique E isolant électroniquement, de préférence choisi parmi :

- l' Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , et/ou
- un matériau sélectionné parmi les phosphates lithiés, pouvant éventuellement contenir au moins un élément parmi : Al, Ca, B, Y, Sc, Ga, Zr ; ou parmi les borates lithiés pouvant éventuellement contenir au moins un élément parmi : Al, Ca, Y, Sc, Ga, Zr ;

ledit matériau étant de préférence sélectionné dans le groupe formé par les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ appelés « LASP » ; le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ou le $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LATP » ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LAGP » ; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces éléments ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}^2_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M}^3 = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces éléments ;

ladite couche inorganique poreuse étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 70% en volume, de préférence entre 25 % et 65 %, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 60 % ;

- ladite deuxième électrode est une cathode et comprend une couche poreuse réalisée en un matériau PC sélectionné dans le groupe formé par :

- LiFePO_4 ,
- les phosphates de formule LiFeMPO_4 où M est sélectionné parmi Mn, Ni, Co, V,
- 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 M = Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg ou un mélange de ces composés et où $0 < x < 0,4$, 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 $x+y+z=10$;
- les oxydes $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ où $0,6 \leq y \leq 0,85$ et $0 \leq x+y \leq 2$, 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 A et Me sont chacun 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 $0 \leq p \leq 0,2$;
- $\text{Li}_x\text{Nb}_{y-a}\text{NaM}_{z-b}\text{P}_c\text{O}_{2-c}\text{F}_c$ 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 ;
- les oxydes $\text{Li}_{1,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,3}\text{Mn}_{0,40}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,3}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,43}\text{Ni}_{0,27}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,43}\text{Co}_{0,27}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,4}\text{Nb}_{0,2}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$;
- les oxydes $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_y$ où $0,00 \leq x \leq 1,52$; $1,07 \leq y < 2,4$; $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$;
- les composés $\text{Li}_{1,9}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_{2,05}\text{F}_{0,95}$, LiVPO_4F , FeF_3 , FeF_2 , CoF_2 , CuF_2 , NiF_2 , $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{OF}$ où $0 < x < 0,2$ et M est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Co, Ni, Mn et Cu,
- les oxydes $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 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 $0 \leq z$;

ladite couche poreuse étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 70% en volume, de préférence entre 25 % et 65 %, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 60 %, ledit séparateur comprenant une couche inorganique poreuse déposée sur ladite première et/ou deuxième électrode, ladite couche inorganique poreuse étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 %

et 70% en volume, de préférence entre 25 % et 65 %, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 60 %.

2. Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins une des deux couches poreuses, de préférence la couche poreuse réalisée en un matériau PC, comporte, sur et à l'intérieur de ses pores, un revêtement d'un matériau conducteur électronique, ledit matériau conducteur électronique étant de préférence du carbone ou un matériau oxyde conducteur électronique, et plus préférentiellement un matériau oxyde conducteur électronique choisi parmi :

- l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium (In_2O_3), l'oxyde de gallium (Ga_2O_3), un mélange de deux de ces oxydes tel que l'oxyde d'indium-étain correspondant à un mélange d'oxyde d'indium (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (SnO_2), un mélange de trois de ces oxydes ou un mélange de ces quatre 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 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),
- 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 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),
- 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).

3. Batterie selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit revêtement d'un matériau conducteur électronique est revêtu d'une couche qui est électroniquement isolante et qui présente une conductivité ionique, l'épaisseur de ladite couche étant de préférence comprise entre 1 nm et 20 nm.

4. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les pores de ladite première électrode ont un diamètre moyen inférieur à 50 nm, et/ou en ce que les pores de ladite couche inorganique ont un diamètre moyen inférieur à 50 nm, et

/ou en ce que les pores de ladite deuxième électrode ont un diamètre moyen inférieur à 50 nm.

5. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit empilement comportant une couche de première électrode poreuse, un séparateur poreux et une couche de deuxième électrode poreuse est imprégné par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium.

6. Batterie selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit électrolyte est sélectionné dans le groupe formé par :

- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium ;
- un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- 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,

ledit polymère étant de préférence sélectionné dans le groupe formé par le poly(éthylène oxyde), le poly(propylène oxyde), le polydiméthylsiloxane, le polyacrylonitrile, le poly(méthyl méthacrylate), le poly(vinyl chloride), le poly(vinylidène fluoride), le PVDF-hexafluoropropylène.

7. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ledit matériau PA est le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou en ce que ledit matériau PC est le LiFePO_4 et/ou en ce que ledit matériau E est le Li_3PO_4 .

8. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ledit matériau PA est le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ledit matériau PC est le LiMn_2O_4 et ledit matériau E est le Li_3PO_4 .

9. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ledit matériau PA est le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ledit matériau PC est le $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ et ledit matériau E est le Li_3PO_4 .

10. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ledit matériau PA est le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ledit matériau PC est le $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ avec $x+y+z=10$, et ledit matériau E est le Li_3PO_4 .

11. Procédé de fabrication d'une batterie à ions de lithium, selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,

ladite batterie comprenant au moins un empilement qui comprend successivement : un premier collecteur de courant électronique, une première électrode poreuse, un séparateur poreux, une deuxième électrode poreuse, et un deuxième collecteur de courant électronique, sachant que l'électrolyte de ladite batterie est un liquide chargé d'ions de lithium confiné dans lesdites couches poreuses ;

ledit procédé de fabrication mettant en œuvre un procédé de fabrication d'un ensemble comportant une première électrode poreuse et un séparateur poreux,

ladite première électrode comprenant une couche poreuse déposée sur un substrat, ladite couche étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 70% en volume, de préférence entre 25 % et 65 %, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 60 %, ledit séparateur comprenant une couche inorganique poreuse déposée sur ladite électrode, ladite couche inorganique poreuse étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 70% en volume, de préférence entre 25 % et 65 %, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 60 %, ledit procédé de fabrication étant caractérisé en ce que :

(a) on dépose sur ledit substrat une couche d'une première électrode poreuse,

(a1) ladite couche de première électrode étant déposée à partir d'une première suspension colloïdale ;

(a2) ladite couche obtenue à l'étape (a1) étant ensuite séchée et consolidée, par pressage et/ou chauffage, pour obtenir une première électrode poreuse ; et, de manière optionnelle,

(a3) ladite couche poreuse obtenue à l'étape (a2) recevant ensuite, sur et à l'intérieur de ses pores, un revêtement d'un matériau conducteur électronique ;

étant entendu que :

- ladite couche d'une première électrode poreuse peut avoir été déposée sur ledit premier collecteur de courant électronique en effectuant la séquence des étapes (a1) et (a2), et le cas échéant l'étape (a3), ou

- ladite couche d'une première électrode peut avoir été déposée préalablement sur un substrat intermédiaire à l'étape (a1), séchée et ensuite détachée dudit substrat intermédiaire pour être soumise à une consolidation par pressage et/ou chauffage pour obtenir une première électrode poreuse, puis posée sur ledit premier collecteur de courant électronique, et ladite première électrode poreuse peut avoir été soumise à l'étape (a3) ;

(b) on dépose sur ladite première électrode poreuse déposée ou posée à l'étape (a), une couche inorganique poreuse d'un matériau inorganique E qui doit être un isolant électronique,

(b1) ladite couche d'une couche inorganique poreuse étant déposée à partir d'une seconde suspension colloïdale de particules de matériau E;

(b2) ladite couche obtenue à l'étape (b1) étant ensuite séchée, de préférence sous flux d'air, et on réalise un traitement thermique à une température inférieure à 600°C, de préférence inférieure à 500°C, pour obtenir une couche inorganique poreuse, afin d'obtenir ledit ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur poreux ;

étant entendu que

- la couche inorganique poreuse peut avoir été déposée sur ladite première couche d'électrode, en effectuant la séquence des étapes (b1) et (b2), ou la couche inorganique peut avoir été déposée préalablement sur un substrat intermédiaire à l'étape (b1), séchée et ensuite détachée dudit substrat intermédiaire pour être soumise, avant ou après avoir été posée sur ladite première couche d'électrode, à une consolidation par pressage et/ou chauffage pour obtenir une couche inorganique poreuse ;
- ladite couche de première électrode poreuse et ladite couche inorganique poreuse sont déposées par une technique sélectionnée dans le groupe formé par : l'électrophorèse, l'extrusion, un procédé d'impression, choisi de préférence parmi l'impression par jet d'encre et l'impression flexographique, et un procédé d'enduction, choisi de préférence parmi l'enduction au rouleau, l'enduction au rideau, l'enduction par raclage, l'enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente, l'enduction par trempage ;
- ladite couche de première électrode poreuse et ladite couche inorganique poreuse sont déposées à partir de solutions colloïdales comportant soit

- des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperses d'au moins un matériau actif PA ou PC de première électrode, ou d'au moins un matériau inorganique E, respectivement, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 nm et 100 nm, de préférence entre 2 nm et 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, de préférence entre 100 nm et 200 nm, soit
- des particules primaires d'au moins un matériau actif PA ou PC de première électrode, ou d'au moins un matériau inorganique E, respectivement, de diamètre primaire D_{50} compris entre 200 nm et 10 μm , et de préférence entre 300 nm et 5 μm , non agglomérées ou non agrégées,

sachant que :

si ladite première électrode poreuse est destinée à être utilisée dans ladite batterie comme une anode, ledit matériau PA est sélectionné dans le groupe formé par :

le $\text{Nb}_{2-x}\text{M}^1_x\text{O}_{5-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci
- et où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

le $\text{Nb}_{18-x}\text{M}^1_x\text{W}_{16-y}\text{M}^2_y\text{O}_{93-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- M^1 et M^2 sont 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci,
- et où $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

le $\text{Nb}_{16-x}\text{M}^1_x\text{W}_{5-y}\text{M}^2_y\text{O}_{55-\delta}\text{M}^3_\delta$ dans lequel

- M^1 et M^2 sont 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, Ge, Ce, Cs et Sn ;
- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,

- M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci,
- et où $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 2$,

le $Nb_2O_{5-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$, le $Nb_{18}W_{16}O_{93-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$, le $Nb_{16}W_5O_{55-\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 2$, le $Li_4Ti_5O_{12}$ et le $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12}$ avec $M = V, Zr, Hf, Nb, Ta$ et $0 \leq x \leq 0,25$ et dans lesquels une partie des atomes d'oxygène peut être substitué par des atomes d'halogène et/ou qui peut être dopé par des atomes d'halogène ;

et si ladite première électrode poreuse est destinée à être utilisée dans ladite batterie comme une cathode, ledit matériau PC est sélectionné dans le groupe formé par :

- $LiFePO_4$,
- les phosphates de formule $LiFeMPO_4$ où M est sélectionné parmi Mn, Ni, Co, V,
- les oxydes $LiMn_2O_4$, $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ avec $0 < x < 0,15$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$, $LiMn_{1,5}Ni_{0,5-x}X_xO_4$ 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 $0 < x < 0,1$, $LiMn_{2-x}M_xO_4$ avec $M = Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg$ ou un mélange de ces composés et où $0 < x < 0,4$, $LiFeO_2$, $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$, $LiAl_xMn_{2-x}O_4$ avec $0 \leq x < 0,15$, $LiNi_{1/x}Co_{1/y}Mn_{1/z}O_2$ avec $x+y+z=10$;
- les oxydes $Li_xM_yO_2$ où $0,6 \leq y \leq 0,85$ et $0 \leq x+y \leq 2$, 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 ; $Li_{1,20}Nb_{0,20}Mn_{0,60}O_2$;
- $Li_{1+x}Nb_yMe_zA_pO_2$ où A et Me sont chacun 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 $A \neq Me$ et $A \neq Nb$, et $0 \leq p \leq 0,2$;
- $Li_xNb_{y-a}NaM_{z-b}P_bO_{2-c}F_c$ 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 ;
- les oxydes $Li_{1,25}Nb_{0,25}Mn_{0,50}O_2$; $Li_{1,3}Nb_{0,3}Mn_{0,40}O_2$; $Li_{1,3}Nb_{0,3}Fe_{0,40}O_2$; $Li_{1,3}Nb_{0,43}Ni_{0,27}O_2$; $Li_{1,3}Nb_{0,43}Co_{0,27}O_2$; $Li_{1,4}Nb_{0,2}Mn_{0,53}O_2$;
- les oxydes $Li_xNi_{0,2}Mn_{0,6}O_y$ où $0,00 \leq x \leq 1,52$; $1,07 \leq y < 2,4$; $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}O_2$;
- les composés $Li_{1,9}Mn_{0,95}O_{2,05}F_{0,95}$, $LiVPO_4F$, FeF_3 , FeF_2 , CoF_2 , CuF_2 , NiF_2 , $Fe_{1-x}M_xOF$ où $0 < x < 0,2$ et M est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Co, Ni, Mn et Cu,

- les oxydes $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 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 $0 \leq z$.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel on dépose sur ladite couche inorganique poreuse, dans une étape (c), une couche d'une deuxième électrode poreuse, pour obtenir un empilement comprenant une couche d'une première électrode poreuse, une couche inorganique poreuse et une couche de deuxième électrode poreuse,

(c1) ladite couche d'une deuxième électrode poreuse étant déposée à partir d'une troisième suspension colloïdale par une technique sélectionnée de préférence dans le groupe formé par : l'électrophorèse, l'extrusion, un procédé d'impression, choisi de préférence parmi l'impression par jet d'encre et l'impression flexographique, et un procédé d'enduction, choisi de préférence parmi l'enduction au rouleau, l'enduction au rideau, l'enduction par raclage, l'enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente, l'enduction par trempage, ladite troisième suspension colloïdale comprenant soit des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperses d'au moins un matériau actif PA ou PC de deuxième électrode, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 nm et 100 nm, de préférence entre 2 nm et 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, de préférence entre 100 nm et 200 nm, soit des particules primaires d'au moins un matériau actif PA ou PC de deuxième électrode, de diamètre primaire D_{50} compris entre 200 nm et 10 μm , et de préférence entre 300 nm et 5 μm , non agglomérées ou non agrégées ; et

(c2) ladite couche obtenue à l'étape (c1) ayant ensuite été consolidée, par pressage et/ou chauffage, pour obtenir une couche poreuse ; et, de manière optionnelle,

(c3) ladite couche poreuse obtenue à l'étape (c2) recevant ensuite, sur et à l'intérieur de ses pores, un revêtement d'un matériau conducteur électronique, de manière à former ladite deuxième électrode poreuse ;

étant entendu que ladite couche d'une deuxième électrode poreuse peut avoir été déposée sur ledit deuxième collecteur de courant électronique en effectuant la séquence des étapes (c1) et (c2), et le cas échéant (c3), ou ladite couche d'une deuxième électrode peut avoir été déposée préalablement sur un substrat intermédiaire en effectuant la séquence des étapes (c1) et (c2), et le cas échéant (c3), et puis a été détachée dudit substrat intermédiaire pour être posée sur ladite couche inorganique poreuse, et étant entendu que dans le cas où ladite première couche d'électrode a été élaborée à partir d'un matériau PA, ladite deuxième couche d'électrode est élaborée avec un matériau PC, et que dans le cas où ladite première couche d'électrode a été élaborée à

partir d'un matériau PC, ladite deuxième couche d'électrode est élaborée avec un matériau PA.

13. Procédé selon la revendication 11, dans lequel on dépose sur un premier ensemble comportant une première électrode poreuse et une première couche de séparateur poreux, un deuxième ensemble constitué d'une deuxième électrode poreuse et d'une deuxième couche de séparateur poreux, de manière à ce que ladite deuxième couche de séparateur soit déposée ou posée sur ladite première couche de séparateur, pour obtenir un empilement comprenant une couche d'une première électrode poreuse, une couche inorganique poreuse et une couche d'une deuxième électrode poreuse.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que le dépôt dudit revêtement de matériau conducteur électronique est effectué par la technique de dépôt de couches atomiques, ou par immersion dans une phase liquide comportant un précurseur dudit matériau conducteur électronique, suivie par la transformation dudit précurseur en matériau conducteur électronique.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que ledit matériau conducteur électronique est le carbone ou en ce que ledit matériau conducteur électronique est choisi parmi In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 et un mélange d'un ou plusieurs de ces oxydes.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit précurseur est un composé riche en carbone, tel qu'un glucide, et en ce que ladite transformation en matériau conducteur électronique est une pyrolyse, de préférence sous atmosphère inerte.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisé en ce que l'on dépose au-dessus dudit revêtement d'un matériau conducteur électronique une couche d'un isolant électronique présentant une conductivité ionique.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 ou 17, caractérisé en ce que ladite couche poreuse d'une première électrode présente une épaisseur comprise entre 4 μm et 400 μm .

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 18, caractérisé en ce que ladite couche inorganique poreuse présente une épaisseur comprise entre 3 μm et 20 μm , et de préférence entre 5 μm et 10 μm .

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 19, caractérisé en ce que ladite couche poreuse d'une première électrode présente une surface spécifique comprise entre 10 m^2/g et 500 m^2/g .

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 20, dans lequel ledit matériau inorganique E comprend un matériau isolant électroniquement, de préférence choisi parmi :

- l' Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , et/ou
- un matériau sélectionné parmi les phosphates lithiés, pouvant éventuellement contenir au moins un élément parmi : Al, Ca, B, Y, Sc, Ga, Zr ; ou parmi les borates lithiés pouvant éventuellement contenir au moins un élément parmi : Al, Ca, Y, Sc, Ga, Zr ;

ledit matériau étant de préférence sélectionné dans le groupe formé par les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ appelés « LASP » ; le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ou le $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,6}\text{Ca}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LATP » ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LAGP » ; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces éléments ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M}^3 = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces éléments.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 21, dans lequel le collecteur de courant cathodique est réalisé en un matériau sélectionné dans le groupe formé par : Mo, W, Ti, Cr, Ni, Al, acier inoxydable, carbone conducteur électronique et/ou le collecteur de courant anodique est réalisé en un matériau sélectionné dans le groupe formé par : Cu, Mo, W ; Ta, Ti, Cr, acier inoxydable, carbone conducteur électronique.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 22, caractérisé en ce qu'on imprègne ledit empilement comportant une couche de première électrode poreuse, un séparateur poreux et une couche de deuxième électrode poreuse par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium, sélectionné dans le groupe formé par :

- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium ;
- un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- 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,

ledit polymère étant de préférence sélectionné dans le groupe formé par le poly(éthylène oxyde), le poly(propylène oxyde), le polydiméthylsiloxane, le polyacrylonitrile, le poly(méthyl méthacrylate), le poly(vinyl chloride), le poly(vinylidène fluoride), le PVDF-hexafluoropropylène.

24. Utilisation d'une batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 à une température inférieure à -10°C et/ou à une température supérieure à +80°C.