

**PROCEDE DE FABRICATION D'UNE ANODE POREUSE POUR BATTERIE
SECONDAIRE A IONS DE LITHIUM, ANODE AINSI OBTENUE, ET BATTERIE
COMPRENANT CETTE ANODE**

Domaine technique de l'invention

- 5 L'invention concerne le domaine de l'électrochimie, et plus particulièrement les systèmes électrochimiques. Elle concerne plus particulièrement les électrodes utilisables dans des batteries ayant une capacité supérieure à 1 mA h. L'invention porte sur un nouveau procédé de fabrication d'anodes poreuses utilisables dans les systèmes électrochimiques tels que des batteries à haute puissance (notamment des batteries à ions de lithium). Ce
- 10 procédé met en œuvre des nanoparticules d'un matériau d'anode.

L'invention porte également sur les anodes obtenues par ce procédé, qui sont mésoporeuses. L'invention concerne également les batteries comprenant une telle anode poreuse. A ce titre, l'invention porte également sur un procédé de préparation d'une

15 batterie à ions de lithium formée à partir d'une telle anode mésoporeuse, qui est en contact avec un séparateur poreux, ce dernier étant également en contact avec une cathode poreuse. Ces ensembles électrode poreuse / séparateur peuvent être imprégnés d'un électrolyte liquide.

- 20 De manière plus précise, l'invention porte sur des anodes combinant les caractéristiques suivantes : une forte capacité volumique (exprimée en mAh/cm³), un potentiel d'insertion suffisamment élevé pour permettre des recharges rapides sans induire de risques de « plating » de lithium, et l'absence de variations importantes de volume pendant les étapes de charges et décharge de la batterie, de sorte que ladite batterie puisse être mise
- 25 en œuvre sous forme de structure rigide, monobloc entièrement solide et mésoporeuse.

Etat de la technique

Les batteries idéales pour l'alimentation des dispositifs électriques autonomes (tels que : téléphones et ordinateurs portables, outils portatifs, capteurs autonomes) ou bien pour la

30 traction des véhicules électriques présenteraient une durée de vie élevée, seraient capables de stocker à la fois de grandes quantités d'énergie et de puissance, pourraient fonctionner dans une très large gamme de température et ne présenteraient pas de risques de surchauffe ni d'explosion.

- Actuellement ces dispositifs électriques sont alimentés essentiellement par des batteries à ions de lithium, qui présentent la meilleure densité d'énergie parmi les différentes technologies de stockage proposées. Il existe différentes architectures et compositions chimiques d'électrodes permettant de réaliser des batteries à ions de lithium. Les
- 5 procédés de fabrication des batteries à ions de lithium sont présentés dans de nombreux articles et brevets, et les ouvrages « *Advances in Lithium-Ion Batteries* » (Ed. W. van Schalkwijk et B. Scrosati), paru en 2002 (Kluwer Academic / Plenum Publishers), et « *Lithium Batteries. Science and Technology* » par C. Julien, A. Mauger, A. Vijn et K. Zaghib (Springer, Heidelberg 2016) en donnent un bon état des lieux.
- 10 Les électrodes des batteries à ions de lithium peuvent être fabriquées à l'aide de techniques de revêtement connues (notamment par les techniques d'enduction, telles que l'enduction au rouleau (appelée « roll coating » en anglais), l'enduction au rideau (appelée « curtain coating » en anglais), l'enduction à travers une fente (appelée « slot die coating » en anglais), le raclage (appelé « doctor blade » en anglais), le coulage en bande
- 15 (appelé « tape casting » en anglais)).
- Avec ces procédés, les matériaux actifs servant à réaliser les électrodes sont utilisés sous forme de suspensions de poudres dont la taille moyenne des particules se situe entre 5 μm et 15 μm de diamètre. Ces particules sont intégrées dans une encre qui est constituée de ces particules, de liants organiques, et une charge d'une poudre d'un
- 20 matériau conducteur électronique (« conductive filler » en anglais), typiquement du noir de carbone. Cette encre est déposée à la surface d'un substrat métallique, puis séchée afin d'éliminer les solvants organiques qu'elle contient et ne laisser à la surface du feuillard métallique plus qu'un dépôt poreux constitué des particules de matériaux actifs liées mécaniquement entre-elles par des liants organiques et connectées électriquement par
- 25 du noir de carbone.
- Ces techniques permettent de réaliser des couches d'une épaisseur comprise entre environ 20 μm et environ 400 μm . En fonction de l'épaisseur des couches, de leur porosité et de la taille des particules actives, la puissance et l'énergie de la batterie peuvent être modulées.
- 30 Selon l'état de la technique, les encres (ou pâtes) déposées pour former les électrodes contiennent des particules de matériaux actifs, mais également des liants (organiques), de la poudre de carbone permettant d'assurer le contact électrique entre les particules, et des solvants qui sont évaporés lors de l'étape de séchage des électrodes. Pour améliorer la qualité du contact électrique entre les particules et pour compacter les couches

déposées, une étape de calandrage est réalisée sur les électrodes. Après cette étape de compression, les particules actives des électrodes occupent environ 60-70 % du volume du dépôt, ce qui signifie qu'il reste généralement 30 à 40 % de porosités entre les particules.

- 5 Pour optimiser au mieux la densité d'énergie volumique des batteries à ions de lithium produites avec ces procédés de fabrication conventionnels, il peut être très utile de réduire la porosité des électrodes. Cette réduction de la porosité, autrement dit l'accroissement de quantité de matière active par unité de volume d'électrode, peut être réalisée de plusieurs manières.
- 10 A l'extrême, les films d'électrodes présentant les plus fortes densités d'énergie volumiques sont réalisés à l'aide de techniques de dépôt sous vide, par exemple en PVD. Ces films sont totalement denses, et ne présentent pas de porosités. En revanche, comme ces films entièrement solides ne contiennent pas d'électrolytes liquides pour faciliter le transport ionique ni de charge conducteur électronique pour faciliter le transport
- 15 des charges électriques, leur épaisseur reste limitée à quelques microns afin d'éviter qu'ils ne deviennent trop résistifs.

Avec les techniques d'encrage classiques, il est également possible d'augmenter la densité volumique d'énergie en optimisant la distribution en taille des particules déposées. En effet, comme le montre par exemple l'article de J. Ma et L.C. Lim « *Effect of particle*

20 *size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts* » paru en 2002 dans la revue J. European Ceramic Society 22 (2002), pp. 2197-2208, en optimisant la distribution en taille des particules, il est possible d'atteindre une densité d'environ 70%. Une électrode ayant 30% de porosité, contenant des charges conductrices et imprégnée d'un électrolyte conducteur des ions lithium aura une densité d'énergie

25 volumique supérieure d'environ 35% que la même électrode à 50% de porosité constituée de particules monodisperses en taille.

Par ailleurs, du fait de l'imprégnation par des phases à très forte conductivité ionique et l'ajout de conducteurs électroniques, l'épaisseur de ces électrodes peut être très largement augmentée en comparaison de ce qu'il est possible de faire avec les

30 techniques de dépôt sous vide. Ces accroissements en épaisseur contribuent également à l'augmentation de la densité d'énergie des cellules batteries.

Bien que permettant d'accroître la densité d'énergie des électrodes, cette distribution en taille des particules de matériau actif n'est pas sans poser de problèmes. Des particules

de tailles différentes dans une électrode, auront des capacités différentes et sous l'effet de courants de charge et/ou de décharge identiques seront localement plus ou moins chargées et/ou déchargées en fonction de leur taille. Lorsque la batterie ne sera plus sollicitée en courant, les états de charge locaux entre particules seront à nouveau équilibrés, mais pendant ces phases transitoires, les déséquilibres locaux peuvent conduire à avoir localement des particules sollicitées en dehors de leurs plages de tension stables. Ces déséquilibres d'états de charge locaux seront d'autant plus prononcés que les densités de courant seront importantes. Ces déséquilibres induisent par conséquent des pertes de performance en cyclage, des risques de sécurité et une limitation de la puissance de la cellule batterie.

Ces effets de la distribution en tailles des particules de matériaux actifs sur les relations courant/tension des électrodes ont été étudiés et simulés par S.T. Taleghani et al. dans la publication "*A study on the effect of porosity and particles size distribution on Li-ion battery performance*", paru dans la revue J. Electrochemical Society, 164 (11) 2017, p. E3179-E3189.

Avec les techniques d'encrage des électrodes de l'art antérieur, les particules de matériau actif ont une taille généralement comprise entre 5 μm et 15 μm . Le contact entre deux particules voisines est essentiellement ponctuel, les particules étant liées entre-elles par un liant organique qui est dans la plupart du temps du PVDF.

Les électrolytes liquides utilisés pour l'imprégnation des électrodes sont constitués de solvants aprotiques dans lesquels des sels de lithium ont été dissous. Ces électrolytes organiques sont très inflammables et peuvent donner lieu à une combustion violente des cellules batteries, surtout lorsque les matériaux actifs de cathodes sont sollicités dans des plages de tensions situées en dehors de leur plage de tension de stabilité, ou lorsque des points chauds apparaissent localement dans la cellule.

Pour résoudre ces problèmes de sécurité inhérents à la structure des cellules de batteries à ions de lithium conventionnelles, il convient de :

- Remplacer les électrolytes à base de solvants organiques par des liquides ioniques extrêmement stables en température. Cependant, les liquides ioniques ne mouillent pas sur les surfaces de matériaux organiques et la présence de PVDF et autres liants organiques dans les électrodes de batteries conventionnelles empêche le mouillage des électrodes par ce type d'électrolyte et la performance des électrodes s'en trouve affectée. Des séparateurs céramiques ont été développés pour résoudre ce problème

au niveau de la jonction électrolytique entre électrodes, mais, il n'en demeure pas moins que la présence de liants organiques dans les électrodes continue de poser des problèmes pour l'utilisation des électrolytes à base de liquides ioniques.

- Homogénéiser les tailles de particules, afin d'éviter des déséquilibres locaux d'états de charge qui peuvent conduire lors de décharges intensives à solliciter localement des matériaux actifs en dehors de leurs plages de tension de fonctionnement conventionnelles. Cette optimisation se ferait alors au détriment de la densité d'énergie de la cellule.
- Homogénéiser la distribution et répartition en charges conductrices (noir de carbone) dans l'électrode, afin d'éviter d'avoir localement des zones plus résistives électriquement qui pourraient conduire à la formation d'un point chaud pendant le fonctionnement en puissance de la batterie.

S'agissant plus particulièrement des procédés de fabrication des électrodes de batteries suivant l'état de la technique, leur coût de fabrication dépend en partie de la nature des solvants utilisés. Outre le coût intrinsèque des matériaux actifs, le coût de fabrication des électrodes provient essentiellement de la complexité des encres mises en œuvre (liants, solvants, noir de carbone...).

Le principal solvant utilisé pour la réalisation des électrodes de batteries à ions de lithium est le NMP. Le NMP est un excellent solvant pour dissoudre le PVDF qui agit comme liant dans la formulation des encres. Le séchage du NMP contenu dans les électrodes revêt un réel enjeu économique. La température d'ébullition élevée du NMP couplée à une très faible tension de vapeur rend son séchage difficile à réaliser. Les vapeurs de solvants doivent être collectées et retraitées. Par ailleurs, pour garantir une meilleure adhérence des électrodes sur les substrats la température de séchage du NMP ne doit pas être trop élevée, ce qui tend à accroître une nouvelle fois le temps de séchage et son coût ; cela est décrit dans la publication "*Technical and economic analysis of solvent-based lithium-ion electrode drying with water and NMP*" par D.L. Wood & al., parue dans la revue Drying Technology, vol. 36, n°2 (2018).

D'autres solvants moins coûteux peuvent être utilisés pour réaliser des encres, notamment l'eau et l'éthanol. Cependant leur tension de surface est plus grande que celle du NMP, et ils mouillent donc moins bien la surface des collecteurs de courant métalliques. De plus, les particules ont tendance à s'agglomérer dans l'eau, surtout les nanoparticules de noir de carbone. Ces agglomérations conduisent à une distribution hétérogène des composants entrant dans la composition de l'électrode (liants, noir de

carbone ...). De plus, que ce soit avec l'eau ou l'éthanol, des traces d'eau peuvent rester adsorbées à la surface des particules de matériaux actifs, même après séchage.

Enfin, outre les problématiques de difficulté de formulation des encres pour avoir une électrode performante, à bas cout de fabrication, il est également important d'avoir à l'esprit qu'en fonction des tailles de particules de matériaux actifs, et indirectement de la porosité des dépôts d'électrodes et de leurs épaisseurs, le rapport entre la densité d'énergie et la densité de puissance des électrodes peut être ajusté. L'article de J. Newman « *Optimization of Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of a Reaction-zone Model* », paru dans la revue J. Electrochem. Soc., Vol. 142, n°1 (1995), démontre les effets respectifs des épaisseurs des électrodes et de leur porosité sur leur régime de décharge (puissance) et densité d'énergie.

Outre l'architecture et les procédés de fabrication des cellules batteries, le choix des matériaux d'électrode est également fondamental. L'énergie stockée dans les batteries est le produit de la capacité des électrodes en Ah ou en mAh multiplié par la tension de fonctionnement de la cellule. Cette tension de fonctionnement est la différence entre les potentiels d'insertion du lithium dans les anodes et les cathodes.

Plus cette insertion du lithium s'effectue à bas potentiel pour les anodes, plus à iso-capacité, l'énergie de la batterie sera importante. Cependant, les anodes à bas potentiel d'insertion comme le graphite, induisent des risques de « plating » de lithium à fort courant de recharge. En effet, pour effectuer une recharge rapide de la batterie, il convient d'insérer rapidement une grande quantité de lithium dans les anodes. Une forte concentration en lithium à la surface de l'anode, associée à un potentiel très bas favorise la précipitation de dendrites de lithium métalliques, qui induiront des courts-circuits dans la cellule.

Aussi, dès lors que l'on cherche à obtenir des batteries avec une capacité de recharge très rapide, ne présentant pas de risques de sécurité dû au plating de lithium, et pour lesquelles la densité d'énergie de la cellule resterait élevée, il faudrait, en même temps :

- Utiliser des anodes insérant le lithium à une tension relativement élevée (supérieure à 0,5V/Li) pour éviter la formation de dendrites de lithium pendant les phases de recharges rapides. Ces anodes doivent également présenter de très fortes capacités massiques afin de compenser les pertes d'énergie par réduction de la tension de fonctionnement par un accroissement de leur capacité.

- Disposer d'électrodes avec une très grande surface spécifique, et des tailles de particules (épaisseurs des zones d'insertion) les plus homogènes possibles pour éviter les déséquilibres dynamiques.
- Avoir des électrodes dotées d'excellentes conductions ioniques et électroniques.
- 5 - Avoir des électrolytes très bon conducteurs ioniques avec des nombres de transport élevés et donnant de faibles résistances de polarisation.

La présente invention vise à proposer une batterie à ions de lithium qui présente au moins certaines de ces caractéristiques techniques, et qui présente de préférence de l'ensemble de ces caractéristiques. Selon l'invention, ce problème est résolu par un choix judicieux du matériau de l'anode et de sa structure, et par un procédé de fabrication qui permet d'obtenir une anode d'une telle structure.

Objets de l'invention

Selon l'invention le problème est résolu par un procédé de fabrication d'une anode poreuse pour une batterie conçue pour avoir une capacité supérieure à 1 mA h comportant une anode, un séparateur et une cathode, ladite anode présentant une porosité comprise entre 25 et 50% en volume, et de préférence environ 35% en volume, et des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm, selon un procédé particulier qui forme le premier objet de l'invention. L'anode selon l'invention est avantageusement utilisée dans des batteries conçues pour avoir une capacité supérieure à 1 mA h.

Le procédé de fabrication de l'anode poreuse pour batterie selon l'invention comprend les étapes suivantes :

(a) on approvisionne un substrat et une suspension colloïdale ou une pâte composée de nanoparticules primaires monodisperses, sous forme d'agglomérats ou dispersées, d'au moins un matériau actif d'anode A, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 nm et 100 nm, et de préférence entre 2 nm et 60 nm, étant entendu que ladite suspension colloïdale ou ladite pâte comprend également un constituant liquide, étant entendu que ledit matériau actif d'anode A est sélectionné parmi les oxydes de niobium et les oxydes mixtes de niobium avec le titane, le germanium, le cérium, le lanthane, le cuivre, ou le tungstène, et de préférence dans les groupes formés par :

- $Nb_2O_{5-\delta}$, $Nb_{18}W_{16}O_{93-\delta}$, $Nb_{16}W_5O_{55-\delta}$ avec $0 \leq x < 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$
- $TiNb_2O_{7-\delta}$, $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-\delta}$, $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-\delta}$ dans lesquels M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,

- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre, et dans lequel $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 0,3$;
- $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$, $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$ dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
 - M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
 - M^3 est au moins un halogène,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
 - $TiNb_2O_{7-z}M^3_z$, $Li_wTiNb_2O_{7-z}M^3_z$ dans lesquels M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci, et $0 \leq w \leq 5$ et $0 < z \leq 0,3$;
 - $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}La_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}La_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}Cu_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Cu_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$ dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
 - M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
 - $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$ dans lesquels
 - M^1 est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z < 1$, de préférence dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z < 0,3$;
- (b) on dépose sur au moins une face dudit substrat une couche à partir de ladite suspension colloïdale ou pâte approvisionnée à l'étape (a), par un procédé 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 ;
- (c) on sèche ladite couche obtenue à l'étape (b) et on la consolide, par pressage et/ou chauffage, pour obtenir une couche poreuse.

Avantageusement, ledit matériau actif d'anode A peut aussi être sélectionné parmi les oxydes de niobium et les oxydes mixtes de niobium avec le titane, le germanium, le cérium, le lanthane, le cuivre, ou le tungstène, et de préférence dans les groupes formés par :

- 5
 - $\text{Nb}_2\text{O}_{5-\delta}$, $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93-\delta}$, $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55-\delta}$ avec $0 \leq x < 1$ et $0 < \delta \leq 2$
 - $\text{TiNb}_2\text{O}_{7-\delta}$ avec $0 < \delta \leq 0,3$, $\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-\delta}$ dans lesquels M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn, M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents
- 10
 - l'un de l'autre, et dans lequel $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 0,3$;
 - $\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
 - 15
 - M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
 - M^3 est au moins un halogène,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
 - $\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$, $\text{Li}_w\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ dans lesquels M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci, et $0 \leq w \leq 5$ et $0 < z \leq 0,3$;
- 20
 - $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$ dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
 - 25
 - M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 < x \leq 1$ et $0 \leq y < 2$ et $z \leq 0,3$;
 - $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$ dans lesquels
 - M^1 est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
 - 30
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 < x \leq 1$ et $0 \leq y < 2$ et $z < 1$, de préférence dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z < 0,3$.
- 35

De manière optionnelle, lors de l'étape (c) on chauffe ladite couche à une température suffisante pour enlever les résidus organiques par évaporation et/ou pyrolyse (étape appelée déliantage).

D'une manière plus générale, les traitements de l'étape (c) sont effectués en plusieurs
 5 étapes, ou encore lors d'une rampe de température continue. Ce traitement débute par le séchage, suivi optionnellement d'un déliantage si le dépôt contient des matières organiques (ce déliantage est un traitement thermique sous air pour pyrolyser ou calciner les matières organiques), et enfin un traitement de consolidation qui peut être seulement un traitement thermique et/ou un traitement thermomécanique.

10

Les matériaux actifs d'anode A représentés par des formules indiquant la présence possible de lithium, à savoir $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_7$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$ et $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$, sont approvisionnés et
 15 déposés avec $w = 0$ (i.e. sans contenir du lithium) : ces matériaux ont la capacité intercaler du lithium lors du la première charge de la batterie dont l'anode fait partie.

A l'étape (b) le dépôt peut se faire sur les deux faces du substrat.

20 Dans un premier mode de réalisation, ledit substrat peut être un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique. L'épaisseur de la couche après l'étape (c) est avantageusement comprise entre environ 1 μm et environ 300 μm , ou entre 1 μm et 150 μm .

25 Dans un deuxième mode de réalisation, ledit substrat est un substrat intermédiaire, temporaire, tel qu'un film de polymère. Dans ce deuxième mode de réalisation on peut séparer la couche de son substrat après séchage, de préférence avant de la chauffer, mais au plus tard à la fin de l'étape (c). L'épaisseur de la couche après l'étape (c) est avantageusement comprise entre environ 5 μm et environ 300 μm .

30

Dans les deux modes de réalisation, lorsque les couches sont épaisses et résistives il est avantageux d'ajouter l'étape (d) selon laquelle :

(d) on dépose, i.e. on forme, sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, un revêtement d'un matériau conducteur électronique, ledit matériau conducteur
 35 électronique étant de préférence le carbone ou un matériau oxyde conducteur électronique.

L'étape (d) peut être réalisée par ALD.

L'étape (d) peut comprendre les étapes successives suivantes, où on dépose lors d'une étape (d1), sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, une couche d'un précurseur d'un matériau conducteur électronique, et lors d'une étape (d2), on réalise la
5 transformation du précurseur d'un matériau conducteur électronique, déposée lors de l'étape (d1) sur ladite couche poreuse, en matériau conducteur électronique, de manière à ce que ladite couche poreuse présente sur et à l'intérieur des pores, une couche dudit matériau conducteur électronique.

Le matériau conducteur électronique peut être du carbone. Dans ce cas, l'étape (d1) est
10 avantageusement effectuée par immersion de la couche poreuse dans une phase liquide comportant un composé riche en carbone, tel qu'un glucide, et ladite transformation en matériau conducteur électronique effectuée lors de l'étape (d2) est, dans ce cas, une pyrolyse, de préférence réalisée sous atmosphère inerte, plus préférentiellement sous azote.

15 L'étape (d1) est avantageusement effectuée par immersion de la couche poreuse dans une phase liquide comportant un précurseur dudit matériau conducteur électronique, et, dans ce cas, ladite transformation du précurseur d'un matériau conducteur électronique en matériau conducteur électronique, lors de l'étape (d2), est un traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante.

20 Avantageusement, ledit précurseur du matériau conducteur électronique est choisi parmi des sels organiques contenant un ou plusieurs éléments métalliques capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique. Ces éléments métalliques, de préférence, ces cations métalliques, peuvent avantageusement être
25 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
30 calcination sous air, 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
35 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,
- 5 - 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),
- 10 - 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),
- 15 - 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).

20

D'une manière générale, lesdites nanoparticules primaires se présentent avantageusement sous la forme d'agrégats ou d'agglomérats, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, et de préférence entre 100 nm et 200 nm.

25

Ladite couche poreuse issue de l'étape (c) présente une surface spécifique comprise entre $10 \text{ m}^2/\text{g}$ et $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le dépôt dudit revêtement de matériau conducteur électronique est effectué par la
30 technique de dépôt de couches atomiques ALD ou par immersion dans une phase liquide comportant un précurseur dudit matériau conducteur électronique, suivie par la transformation dudit précurseur en matériau conducteur électronique.

Dans ledit deuxième mode de réalisation, le procédé de fabrication de l'anode poreuse
35 pour batterie utilise un substrat intermédiaire en polymère (tel que le PET) et conduit à une bande dit « bande à cru ». Cette bande à cru est ensuite séparée de son substrat ;

- elle forme alors des plaques ou feuilles (on utilise ici par la suite le terme « plaque », quelle que soit son épaisseur). Ces plaques peuvent être découpées avant ou après leur séparation de leur substrat intermédiaire. Ces plaques sont ensuite calcinées afin d'éliminer les constituants organiques. Ces plaques sont ensuite frittées afin de consolider
- 5 les nanoparticules jusqu'à l'obtention d'une structure céramique mésoporeuse avec une porosité comprise entre 25 et 50%. Ladite plaque poreuse obtenue à l'étape (c) présente avantageusement une épaisseur comprise entre 5 μm et 300 μm . Il est avantageux de déposer un revêtement d'un matériau conducteur électronique, comme cela vient d'être décrit.
- 10 Dans ce deuxième mode de réalisation on approvisionne également une feuille métallique, recouverte sur ses deux faces d'une couche mince intermédiaire de nanoparticules de préférence identiques à celles constituant la plaque d'électrode. Ladite couche mince présente de préférence une épaisseur inférieure à 1 μm .
- 15 Cette feuille est ensuite intercalée entre deux plaques d'électrodes poreuses obtenues précédemment (par exemple deux plaques d'anodes poreuses). L'ensemble est ensuite thermopressé de manière à ce que ladite couche mince intermédiaire de nanoparticules se transforme par frittage et vienne consolider l'ensemble électrode / substrat / électrode pour obtenir un sous-ensemble rigide et monobloc. Lors de ce frittage la liaison entre la
- 20 couche d'électrode et la couche intermédiaire s'établit par diffusion d'atomes ; ce phénomène est connu sous le terme anglais « diffusion bonding ». Cet assemblage se fait avec deux plaques d'électrodes de même polarité (typiquement entre deux anodes), et la feuille métallique entre ces deux plaques d'électrodes de même polarité établit entre elles une connexion en parallèle.
- 25 Un des avantages du deuxième mode de réalisation est qu'il permet d'utiliser des substrats peu coûteux comme les feuillards d'aluminium ou de cuivre. En effet, ces feuillards ne résisteraient pas aux traitements thermiques de consolidation des couches déposées ; le fait de les coller sur les plaques d'électrodes après leur traitement
- 30 thermique permet aussi d'éviter leur oxydation.
- Cet assemblage par « diffusion bonding » peut être réalisé séparément comme cela vient d'être décrit, et les sous-ensembles électrode / substrat / électrodes ainsi obtenus peuvent être utilisés pour fabriquer une batterie. Cet assemblage par diffusion bonding peut aussi être réalisé par empilement et thermopressage de l'ensemble de la structure
- 35 de la batterie ; dans ce cas on assemble un empilement multicouche comprenant une première couche d'anode poreuse selon l'invention, son substrat métallique, une

deuxième couche d'anode poreuse selon l'invention, une couche d'électrolyte solide, une première couche de cathode, son substrat métallique, une deuxième couche de cathode, une nouvelle couche d'électrolyte solide, et ainsi de suite.

5 Plus précisément, on peut soit coller des plaques d'électrodes (et notamment d'anodes selon l'invention) céramiques mésoporeuses sur les deux faces d'un substrat métallique (on retrouve alors la même configuration que celle issue des dépôts sur les deux faces d'un substrat métallique). Sur ce sous-ensemble électrode/substrat/électrode (et notamment anode/substrat/anode) on vient ensuite déposer le film d'électrolyte
10 (séparateur). On réalise ensuite les découpes nécessaires pour réaliser une batterie à plusieurs cellules élémentaires, puis on empile les sous-ensembles (typiquement en mode « tête bêche ») et on réalise la thermocompression pour souder les électrodes entre elles au niveau de l'électrolyte solide.

15 Alternativement, on peut réaliser l'empilement comportant la première plaque d'électrode, son substrat revêtu de l'élément servant aux collage (typiquement une couche intermédiaire de nanoparticules du matériau de l'électrode à laquelle cette couche intermédiaire doit se souder), la deuxième plaque d'électrode de même polarité que la première, l'électrolyte solide (séparateur), la plaque d'électrode de polarité opposée, son
20 substrat revêtu de l'élément de collage (typiquement une couche intermédiaire de nanoparticules du matériau de l'électrode à laquelle cette couche intermédiaire doit se souder), et ainsi de suite. On réalise ensuite la thermocompression finale qui sert à la fois à souder les électrodes entre-elles au niveau de l'électrolyte solide mais également à la soudure des plaques d'électrodes sur les collecteurs de courant.

25 Dans les deux variantes qui viennent d'être présentées, la soudure par thermocompression se fait à une température relativement basse, ce qui est possible grâce à la très faible taille des nanoparticules. De ce fait on n'observe pas d'oxydation des couches métalliques du substrat.

30 Dans le cas où les couches ou plaques d'électrodes (on rappelle ici que dans l'expression « plaque d'électrode », le terme « plaque » englobe les « feuilles ») montrent une conductivité électronique suffisante, on peut ne pas prévoir un collecteur de courant séparé. Cette variante s'applique surtout aux microbatteries et aux batteries de puissance
35 intermédiaire, et ne représente pas un mode de réalisation préféré pour les batteries d'une puissance supérieure à 1 mA h.

Dans d'autres modes de réalisation de l'assemblage, qui seront décrit ci-dessous, on utilise une colle conductrice (chargée en graphite) ou un dépôt de type sol-gel chargé en particules conductrices, ou encore des feuillards métalliques, de préférence à bas point
 5 de fusion (par exemple l'aluminium); lors du traitement thermomécanique (thermopressage) le feuillard métallique peut se déformer par fluage et venir faire cette soudure entre les plaques.

Un deuxième objet de l'invention est une anode poreuse pour une batterie à ions de
 10 lithium conçue pour avoir une capacité supérieure à 1 mA h, comprenant une couche poreuse de porosité comprise entre 25 % et 50% en volume, de préférence comprise entre 28 % et 43 % en volume, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 40 % en volume,

caractérisée en ce que ladite couche poreuse comporte :

- 15
- des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm,
 - un réseau poreux d'un matériau A, comportant optionnellement sur et à l'intérieur des pores formant ledit réseau poreux un revêtement d'un matériau conducteur électronique,

et caractérisée en ce que ledit matériau A est sélectionné parmi les oxydes de niobium et
 20 les oxydes mixtes de niobium avec le titane, le germanium, le cérium, le lanthane, le cuivre, ou le tungstène, et de préférence dans le groupe formé par :

- $\text{Nb}_2\text{O}_{5-\delta}$, $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93-\delta}$, $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55-\delta}$ avec $0 \leq x < 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$
- $\text{TiNb}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-\delta}$ dans lesquels M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn, M^1 et M^2
 25 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre, et dans lequel $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 0,3$;
- $\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn,
 - M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
 - M^3 est au moins un halogène,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
- 35 ○ $\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$, $\text{Li}_w\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ dans lesquels M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci, et $0 < z \leq 0,3$,

- $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$ dans lesquels
 - 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, Cs, Ce et Sn ;
 - $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z < 1$, de préférence dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$ (avec de préférence $z < 0,3$) ;
 - $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}La_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}La_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}Cu_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Cu_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
 - M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
- ladite anode étant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention.

Un troisième objet est un procédé de fabrication d'une batterie, de préférence une batterie à ions de lithium, mettant en œuvre le procédé de fabrication d'une anode poreuse selon l'invention, ou mettant en œuvre une anode poreuse selon l'invention.

Un tel procédé est un procédé de fabrication d'une batterie, comprenant au moins une anode poreuse selon l'invention, au moins un séparateur et au moins une cathode poreuse, caractérisé en ce que :

- (a) on approvisionne un premier substrat, un second substrat, et
 - on approvisionne une première suspension colloïdale ou une pâte comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperses d'au moins un matériau actif d'anode A, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 et 100 nm, de préférence entre 2 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),

étant entendu que ledit matériau A est sélectionné parmi les oxydes de niobium et les oxydes mixtes de niobium avec le titane, le germanium, le cérium, le lanthane, le cuivre, ou le tungstène, et de préférence dans le groupe formé par :

- $Nb_2O_{5-\delta}$, $Nb_{18}W_{16}O_{93-\delta}$, $Nb_{16}W_5O_{55-\delta}$ avec $0 \leq x < 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$;

- $\text{TiNb}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_7$ dans lequel M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn, M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre, et dans lequel $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 0,3$;
 - $\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn,
 - M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
 - M^3 est au moins un halogène,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
 - $\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$, $\text{Li}_w\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ dans lesquels M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci, et $0 < z \leq 0,3$,
 - $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$ dans lesquels
 - M^1 est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z < 1$, de préférence dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z < 0,3$;
 - $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$ dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
 - M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
- sachant que ledit premier et/ou ledit deuxième substrat peut être un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, ou un substrat intermédiaire,
- on approvisionne une seconde suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperses d'au moins un matériau actif de cathode C, 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), et
- 5 on approvisionne une troisième suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique E (qui est de préférence un isolant électrique), 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) ;
- (b) on dépose sur au moins une face dudit premier substrat une couche d'anode à 10 partir de ladite première suspension colloïdale approvisionnée à l'étape (a), et on dépose sur au moins une face dudit second substrat une couche de cathode à partir de ladite seconde suspension colloïdale approvisionnée à l'étape (a), par un procédé sélectionné 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 15 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 ;
- (c) on sèche lesdites couches d'anode et de cathode obtenues à l'étape (b) et, le cas échéant après avoir séparée ladite couche de son substrat intermédiaire, on consolide 20 chaque couche, par pressage et/ou chauffage, pour obtenir respectivement une couche d'anode poreuse, de préférence mésoporeuse et inorganique, et une couche de cathode poreuse, de préférence mésoporeuse et inorganique ;
- (d) optionnellement, on dépose, sur et à l'intérieur des pores desdites couches d'anode et/ou de cathode poreuses, un revêtement d'un matériau conducteur 25 électronique, de manière à former lesdites anodes poreuses et cathodes poreuses ;
- (e) on dépose sur ladite anode poreuse et/ou ladite cathode poreuse obtenue à l'étape (c) ou (d), une couche inorganique poreuse à partir de la troisième suspension colloïdale approvisionnée à l'étape (a), par une technique sélectionnée dans le groupe 30 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 ;
- (f) on sèche ladite couche inorganique poreuse de la structure obtenue à l'étape (e), 35 de préférence sous flux d'air, et on procède à un traitement thermique à une température supérieure à 130 °C et de préférence comprise entre environ 300 °C et environ 600 °C,

sachant que le cas échéant, on presse la couche séparée de son substrat intermédiaire sur une feuille métallique capable d'agir comme collecteur de courant, avant de procéder audit traitement thermique ;

- (g) on empile face sur face successivement l'anode poreuse obtenue à l'étape d), ou
5 e) avec la cathode poreuse obtenue à l'étape d) ou e), étant entendu que dans l'empilement obtenu les couches d'anode poreuse sont séparées des couches de cathode poreuse par au moins une couche inorganique poreuse telle qu'obtenue à l'étape e) formant ledit séparateur ;
- (h) on réalise un traitement de thermocompression à une température comprise entre
10 120 °C et 600 °C de l'empilement obtenu à l'étape (g) afin d'obtenir une batterie comprenant au moins une anode poreuse, au moins un séparateur et au moins une cathode poreuse.

Le traitement thermique à l'étape (h) est fait après le dépôt sur les électrodes du film séparateur.

- 15 Le produit issu de l'étape (h) peut ensuite être imprégné par un polymère conducteur ionique ou un polymère qui a été rendu conducteur ionique, ou encore par un électrolyte liquide contenant au moins un sel de lithium, qui sont avantageusement sélectionnés dans le groupe formé par :

- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de
20 lithium ;
- un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide 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
- 25 • un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la phase polymère, soit dans la structure mésoporeuse.

Ces procédés de fabrication permettent de réaliser des batteries entièrement solides avec des séparateurs fins et céramiques. Ces séparateurs s'imprègnent très bien avec les
30 liquides ioniques et résistent aux fortes températures.

Encore un autre objet de l'invention est une batterie à ions de lithium ayant une capacité supérieure à 1 mA h, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention. Dans ce cas, la batterie comprend une anode selon l'invention ou susceptible d'être obtenue par le

procédé selon l'invention. Cette anode présente avantageusement une capacité massique supérieure à 200 mAh/g, et de préférence supérieure à 250 mAh/g.

Un dernier objet de l'invention est l'utilisation d'une batterie selon l'invention à une
5 température inférieure à -10 °C et/ou à une température supérieure à 50 °C, et de préférence à une température inférieure -20 °C et/ou à une température supérieure à 60 °C, et encore plus préférentiellement à une température inférieure à -30°C et/ou à une température supérieure à 70°C.

10 Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, la batterie présente une capacité surfacique des anodes inférieure à celle des cathodes ; cela améliore la tenue en température de la batterie.

D'une manière générale, la réalisation de structures entièrement solides, frittées et
15 multicouches pose de nombreux problèmes. Il fait chauffer à des températures élevées pour réaliser le frittage, ce qui peut dégrader les matériaux d'électrode et induire une interdiffusion aux interfaces. Selon une de ses caractéristiques essentielles, le procédé selon l'invention utilise des nanoparticules, ce qui permet de réduire la température de frittage. Par ailleurs on effectue avantageusement un frittage partiel pour obtenir des
20 structures mésoporeuses. De plus ce frittage peut être effectué sur les couches ou plaques d'électrodes avant l'assemblage avec le séparateur, ce qui évite que lors du frittage il y ait des couches céramiques de matériaux différents en contact. Pour le séparateur, on sélectionne avantageusement un matériau avec un point de fusion relativement bas et qui est inerte au contact des électrodes afin de pouvoir effectuer cet
25 assemblage à une température relativement basse.

Figures

[Fig. 1] montre une courbe de décharge obtenue avec une anode en $\text{Ti}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Nb}_2\text{O}_7$ selon l'invention, pour deux régimes différents.

Description détaillée

30 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
5 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 de l'électricité, se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C . Certains de ces sels restent
10 liquides à température ambiante et ne se solidifient pas, même à très basse température. De tels sels sont appelés « liquides ioniques à température ambiante ».

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
15 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
20 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. paru dans la collection « *Techniques de l'Ingénieur* », traité Analyse et Caractérisation, fascicule P 1050 ; cet article décrit également les techniques de
25 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
30 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.

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
5 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'agréats.

- 10 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
15 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.

- Selon l'invention, la « couche inorganique poreuse », de préférence mésoporeuse peut être déposée par voie électrophorétique, par le procédé d'enduction par trempage ci-
20 après « dip-coating », par le procédé d'impression par jet d'encre ci-après « ink-jet », par enduction au rouleau (appelé « roll coating » en anglais), par enduction au rideau (appelé « curtain coating » en anglais) ou par raclage ci-après « doctor blade », et ce à partir d'une suspension d'agrégat ou d'agglomérats de nanoparticules, de préférence à partir d'une suspension concentrée contenant des agglomérats de nanoparticules.

25 2. Préparation des suspensions de nanopoudres

- Dans le cadre de la présente invention on utilise pour les couches des électrodes et du séparateur de préférence des nanopoudres cristallisées monodisperses d'une taille de particules primaires inférieure à 100 nm. Cela favorise le frittage (necking) entre les particules primaires (sous forme agglomérée ou non) lors du traitement de consolidation.
30 La consolidation peut alors avoir lieu à une température relativement basse, sachant que le dans la mesure où les particules primaires se présentent déjà à l'état cristallisé, l'objet de ce traitement n'est plus de les recristalliser. Pour certaines compositions chimiques, il

faut recourir à des méthodes de synthèse spécifiques pour obtenir des populations de nanoparticules cristallisées monodisperses.

D'une manière générale, les compositions de type TNO (TiNb_2O_7) présentent une conductivité électronique très faible. Dans une batterie, pour pouvoir délivrer une forte puissance, il faut que la taille de particules soit très faible. Par ailleurs, comme cela sera
5 expliqué ci-dessous, il est avantageux que le réseau mésoporeux soit revêtu d'une mince couche d'un matériau conducteur électronique afin de compenser cette faible conductivité électronique du matériau d'anode ; on utilise à cette fin une fine couche de carbone graphitique (et non pas le carbone diamantique).

10 On sait que des particules de type TNO (TiNb_2O_7) peuvent être synthétisées par voie hydrothermale, avec une taille dispersée entre environ 50 nm et environ 300 nm ; il est cependant difficile de contrôler cette taille, et la dispersion est large. Cette synthèse conduit à des particules amorphes qu'il faut ensuite cristalliser par un traitement thermique à haute température, par exemple aux environs de 1 000 °C pendant environ
15 30 minutes. Lors de cette cristallisation les particules peuvent croître de manière incontrôlée, ce qui élargit la dispersion en taille. Alternativement, il existe des méthodes de synthèse par voie solide, qui nécessitent également un traitement à haute température pour homogénéiser la composition chimique.

Dans le cadre de la présente invention on préfère utiliser des nanoparticules primaires,
20 agglomérés ou non, d'une taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 60 nm, et encore plus préférentiellement inférieure à 40 nm. De telles nanoparticules peuvent être obtenues par différents procédés.

Selon une méthode on mélange des sels, des complexes ou bien des alcoolates (tels que des éthanolates) des cations d'éléments métalliques entrant dans la composition de la
25 phase recherchée pour obtenir une répartition parfaitement homogénéisée à l'échelle atomique, et on utilise des polymères pour figer cette distribution des molécules, ions ou complexes comportant l'élément métallique. Ces polymères sont ensuite éliminés par traitement thermique et laissent uniquement les constituants inorganiques à l'échelle atomique pour lesquels une simple calcination à relativement basse température
30 permettra d'obtenir la phase recherchée, cristallisée, à l'échelle de nanoparticules. On peut ajouter des matériaux organiques susceptibles de dégazer fortement pendant les phases de traitement thermique, ce qui contribuera à l'obtention de d'agglomérats mésoporeux.

Un exemple pour une telle synthèse est la « méthode de Pechini », un procédé de type sol-gel dans lequel les cations de la phase recherchée (dans notre cas par exemple Nb, Ti et autres) sont complexés par une molécule organique (telle que l'acide citrique ou l'EDTA (éthylène diamine tétra acétate)) et introduites dans une matrice polymère (par exemple un polyalcool tel que le polyéthylène glycol ou l'alcool polyvinylique). On obtient ainsi une distribution très homogène de cations complexés et dilués. Par la suite, le polymère et la molécule organique complexante sont éliminés par pyrolyse, conduisant à la formation des oxydes inorganiques visés. Une calcination à environ 700 °C permet d'obtenir des nanoparticules cristallisées. Le procédé permet d'ajuster la taille des particules qui diminue lors la concentration des cations dans la matrice polymère diminue.

A titre d'exemple, pour obtenir une suspension de particules de matériau de cathode, on peut synthétiser une poudre de LiMn_2O_4 constituée d'amas de nanoparticules en utilisant la méthode de Pechini décrite dans l'article « *Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn_2O_4 Cathode Materials Prepared by the Pechini Process* », W. Liu, G.C. Farrington, F. Chaput, B. Dunn, J. Electrochem. Soc., vol.143, No.3, 1996. Après l'étape de calcination à 600°C, la poudre contient des amas dont la taille est typiquement comprise entre 50 nm et 100 nm ; la taille des nanoparticules primaires, qui sont cristallisées, se situe typiquement entre 10 nm et 30 nm en fonction des conditions de synthèse.

20

Un matériau d'anode particulièrement préféré est le $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ 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, Cs, Ce et Sn, et dans lequel $0 \leq w \leq 5$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$. M^3 est au moins un halogène. On préfère $0 < x \leq 1$ et encore plus $0,1 \leq x \leq 1$ car la présence de germanium dans la composition de l'anode réduit la résistance de la batterie et augmente sa puissance. On constate que les propriétés d'oxydo-réduction du germanium permettent d'obtenir dans ce composé un comportement à l'insertion du lithium quasi identique à celui du composé analogue sans germanium. Même si le potentiel d'oxydo-réduction des ions $\text{Ge}^{4+}/\text{Ge}^{3+}$ est légèrement plus faible que celui du couple $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, ce potentiel reste suffisamment élevé pour éviter le dépôt (plating) du lithium à la recharge et permet d'accroître la densité d'énergie de l'anode.

D'autres matériaux actifs d'anode A sont particulièrement préférés ; ce sont les matériaux de type $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$,

35

$\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$ dans lesquels

- M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
- et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$.

Pour chacun de ces matériaux actifs d'anode, on préfère $0 < x \leq 1$ et encore plus $0,1 \leq x \leq 1$ car la présence de germanium, de cérium, de lanthane ou de cuivre dans la composition de l'anode améliore les performances en cyclage de la batterie.

Concernant le $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, on préfère $0 < x \leq 1$ et encore plus $0,1 \leq x \leq 1$ car la présence de cuivre dans ce matériau actif d'anode permet d'augmenter la puissance de la batterie.

Une batterie ayant une anode mésoporeuse faite à partir de ce matériau peut être rechargée très rapidement, et présente une très bonne densité d'énergie volumique, supérieure à celle obtenue avec une anode en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon l'état de la technique.

Selon l'invention le matériau de la cathode est avantageusement sélectionné dans le groupe formé par : LiCoPO_4 ; $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$; $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ (où $0 < x < 1$) ; $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ avec $x+y+z = 10$; $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$; $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ où X est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et où $0 < x < 0,1$; $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$; $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (avec M = Fe, Co, Ni ou un mélange de ces différents éléments); LiMPO_4F (avec M = V, Fe, Ti ou un mélange de ces différents éléments); LiMSO_4F (avec M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Mg), $\text{LiNi}_{1/x}\text{Mn}_{1/y}\text{Co}_{1/z}\text{O}_2$ avec $x+y+z = 10$; LiCoO_2 .

Pour les cathodes de forte capacité on préfère particulièrement les $\text{LiNi}_{1/x}\text{Mn}_{1/y}\text{Co}_{1/z}\text{O}_2$ avec $x+y+z = 10$, le $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, et le LiCoO_2 .

A titre d'exemple, on peut utiliser le $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (connu aussi sous le sigle « NMC »), de préférence avec $x + y + z = 1$, et encore plus préférentiellement avec $x:y:z = 4:3:3$ (matériau connu sous le sigle « NMC433 »).

3. Dépôt des couches et leur consolidation

D'une manière générale, on dépose une couche d'une suspension de nanoparticules 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
5 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, et vice versa.

La couche déposée sera ensuite séchée. La couche est ensuite consolidée pour obtenir la structure mésoporeuse céramique recherchée. Cette consolidation sera décrite ci-
10 dessous. Elle comprend un traitement thermique et éventuellement thermomécanique, typiquement une thermocompression. Au cours de ce traitement thermomécanique la couche d'électrode sera débarrassée de tout constituant et résidu organique (tel que la phase liquide de la suspension des nanoparticules et d'éventuels produits tensioactifs) : elle devient une couche inorganique (céramique). La consolidation d'une plaque est de
15 préférence effectuée après sa séparation de son substrat intermédiaire, car ce dernier risquerait d'être dégradé lors de ce traitement.

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
20 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 préfère à ce titre un feuillard métallique (i.e. une feuille de métal laminée). On peut déposer sur ses deux faces des couches comportant la suspension de nanoparticules ou d'agglomérats de
25 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,
30 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 »). Ledit substrat intermédiaire peut être une feuille polymère, par exemple du poly(téréphtalate d'éthylène), abrégé PET. 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 des plaques d'électrodes dites « crues » qui après traitement thermique de calcination et frittage partiel donneront des plaques céramiques mésoporeuses et autoportées.

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 mésoporeuse 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.

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
5 exemple une feuille de cuivre électrodéposée ou une feuille de nickel électrodéposée.

En tous les cas, on obtient une électrode céramique, sans liant organique, mésoporeuse, située de part et d'autre d'un substrat métallique servant comme collecteur de courant électrodiode.

Dans une variante du procédé selon l'invention, on réalise des batteries sans utiliser des
10 collecteurs de courant métalliques. Cela est possible dans le cas 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 soit dans le cas où le matériau d'électrode présente intrinsèquement une très forte conductivité électronique (dans le cas de matériaux tels que LiCoO_2 ou $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$),
15 soit dans le cas où la surface mésoporeuse a été revêtue d'une couche conductrice électronique.

4. Dépôt de la couche mince d'un conducteur électronique

Cette étape est optionnelle. En effet, en fonction de la puissance recherchée de l'électrode (qui influe aussi sur son épaisseur) et de la conductivité des matériaux
20 d'électrode il peut être nécessaire ou non de réaliser ce traitement pour améliorer la conductivité de l'électrode. A titre d'exemple, le TNO (Titanium Niobium Oxide) est en règle générale moins conducteur que le NWO (Niobium Tungstene Oxide), et c'est donc une couche d'anode en NWO qui aura, à épaisseur égale, davantage besoin de ce dépôt d'une couche mince conducteur électronique. De même, pour un même matériau, les
25 couches d'électrode plus épaisses auront davantage besoin de ce dépôt d'une couche mince conducteur électronique que les couches d'électrode minces.

Les matériaux d'anodes (plus particulièrement les oxydes de titane, les oxydes de niobium et les oxydes mixtes de titane et de niobium, et en particulier le TiNb_2O_7 abrégé TNO) et de cathodes utilisées dans le cadre de la présente invention sont de mauvais
30 conducteurs électroniques. Une batterie qui les contient présenterait donc une résistance série importante, ce qui implique une perte ohmique d'énergie, et cela d'autant plus que les électrodes sont épaisses. Selon l'invention on dépose une nanocouche d'un matériau électroniquement conducteur dans le réseau de mésoporosité, i.e. à l'intérieur des pores,

pour garantir une bonne conductivité électronique des électrodes. Ce besoin d'accroître la conductivité est d'autant plus important que les dépôts sont épais. Il est ainsi possible d'avoir des électrodes épaisses, dotées d'une forte puissance, qui présentent une faible résistance série.

- 5 Pour remédier à ce problème, selon une caractéristique optionnelle de la présente invention, on dépose, sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse de matériau anodique, un revêtement d'un matériau conducteur électronique.

En effet, comme expliqué ci-dessus, lors de la consolidation de la couche de matériau d'anode, les nanoparticules de matériau anodique se « soudent » naturellement entre
10 elles pour générer une structure poreuse, rigide, tridimensionnelle, sans liant organique ; cette couche poreuse, de préférence mésoporeuse, est parfaitement bien adaptée à l'application d'un traitement de surface, par voie gazeuse ou liquide, qui rentre dans la profondeur de la structure poreuse ouverte de la couche.

De manière très avantageuse ce dépôt, s'il est effectué, est réalisé par une technique
15 permettant un revêtement enrobant (appelé aussi « dépôt conforme »), i.e. un dépôt qui reproduit fidèlement la topographie atomique du substrat sur lequel il est appliqué, et qui rentre profondément dans le réseau de porosité ouverte de la couche. Ledit matériau conducteur électronique peut être du carbone.

Les techniques de ALD (Atomic Layer Deposition) ou de CSD (Chemical Solution
20 Deposition), connues en tant que telles, peuvent convenir. Elles peuvent être mises en œuvre sur les électrodes après fabrication, avant et/ou après le dépôt des particules de séparateur et avant et/ou après l'assemblage de la cellule. La technique de dépôt par ALD se fait couche par couche, par un procédé cyclique, et permet de réaliser un revêtement enrobant qui reproduit fidèlement la topographie du substrat ; le revêtement
25 tapisse la totalité de la surface des électrodes. Ce revêtement enrobant présente typiquement une épaisseur comprise entre 1 nm et 5 nm.

Le dépôt par ALD est réalisé à une température typiquement comprise entre 100 °C et 300 °C. Il est important que les couches soient exemptes de matières organiques : elles ne doivent pas comporter de liant organique, les éventuels résidus de ligands stabilisants
30 utilisés pour stabiliser la suspension doivent avoir été éliminés par purification de la suspension et/ou lors du traitement thermique de la couche après séchage. En effet, à la température du dépôt ALD, les matériaux organiques formant le liant organique (par exemple les polymères contenus dans les électrodes réalisées par tape casting d'encre)

risquent de se décomposer et vont polluer le réacteur ALD. Par ailleurs, la présence de polymères résiduels au contact des particules de matière active d'électrode peut empêcher le revêtement ALD d'enrober la totalité des surfaces de particules, ce qui nuit à son efficacité.

- 5 La technique de dépôt par CSD permet également de réaliser un revêtement enrobant avec un précurseur du matériau conducteur électronique qui reproduit fidèlement la topographie du substrat ; il tapisse la totalité de la surface des électrodes. Ce revêtement enrobant présente typiquement une épaisseur inférieure à 5 nm, de préférence comprise entre 1 nm et 5 nm. Il doit ensuite être transformé en matériau conducteur électronique.
- 10 Dans le cas d'un précurseur de carbone cela sera fait par pyrolyse, de préférence sous gaz inerte (tel quel l'azote).

- Une 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
- 15 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. Avantageusement, ledit précurseur du matériau conducteur électronique est choisi parmi des sels organiques contenant un ou plusieurs éléments métalliques capable, après traitement thermique tel
- 20 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 cation métallique
- 25 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 cation 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 cation métallique capable,
- 30 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 :

- 35 - 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),
5 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
10 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
15 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
20 matériau oxyde conducteur électronique, à partir d'un alcoolate, d'un oxalate ou d'un acétate, la couche poreuse 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, de préférence sous air ou sous atmosphère oxydante, à une température suffisante pour pyrolyser le précurseur du matériau conducteur électronique
25 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
30 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
35 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 lors du frittage, 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 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.

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.

Dans cette variante de dépôt d'une nanocouche de matériau conducteur électronique, il est préférable que le diamètre D50 des particules primaires de matériau d'électrode soit

d'au moins 10 nm afin d'éviter que la couche conductrice ne bouche la porosité ouverte de la couche d'électrode.

Dans le cas du dépôt de plaques d'électrodes autoportées, ce traitement peut être réalisé sur la plaque céramique mésoporeuse et avant le « collage » sur les conducteurs de
5 courant.

5. Sélection des matériaux des couches

Pour obtenir des batteries de haute performance il faut optimiser leur capacité massique et la tension. Cela peut entraîner des contraintes dans le choix des différents matériaux, qui doivent être compatibles entre eux et stables dans les conditions de potentiel dans
10 lequel travaille la batterie.

Dans ce chapitre on exposera principalement les matériaux de cathode. Les matériaux d'anode ont été présentés ci-dessus ; il s'agit des formulations d'oxydes contenant du niobium. Ces matériaux d'anode présentent des capacités massiques supérieures à 160
15 mAh/g et des tensions d'insertion du lithium supérieures à 0,5V/Li, permettant de réaliser des recharges rapides sans risques de plating de lithium. Par ailleurs, ces matériaux d'anodes utilisés selon l'invention ne présentent pas de variations importantes de volume pendant les étapes de charge et décharge, de telle sorte qu'ils peuvent être utilisés dans des cellules entièrement solides.

20

En ce qui concerne les matériaux de cathodes, dans le procédé de fabrication d'une batterie selon l'invention, tel que présenté dans la partie « Objet de l'invention » ci-dessus, dans un premier mode de réalisation, lorsque que la cathode poreuse a une capacité massique > 120 mAh/g et fonctionne à une tension < 4,5V,

- 25 - ledit matériau actif de cathode C est avantageusement sélectionné dans le groupe formé par : LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ avec $x+y+z = 10$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, LiMSO_4F avec $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg}$ ou un mélange de ces différents éléments,
- 30 - lesdits premier et second substrats sont sélectionnés dans le groupe formé par les métaux Cu, Al, Aciers inoxydables, Mo, W, Ta, Ti, Cr, Ni et les alliages constitués d'un moins un de ces éléments, sachant que si la couche de cathode est une plaque de cathode déposée initialement sur un substrat intermédiaire et traitée thermiquement après avoir été séparée de son substrat initial et avant sa mise en contact avec un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique,

ladite plaque peut être plaquée sur un substrat à bas point de fusion, tel qu'une feuille d'aluminium,

et le procédé est caractérisé plus particulièrement de la manière suivante :

5 on imprègne lors d'une étape (i), entre l'étape (f) et l'étape (g) la structure obtenue après l'étape (f), ou, après l'étape (h) ladite batterie, par un électrolyte électrochimiquement stable jusqu'à 4,5V au moins, sélectionné dans le groupe formé par :

- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium ;
- 10 • un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide 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
- 15 phase polymère, soit dans la structure mésoporeuse,

et encore plus préférentiellement, par un électrolyte sélectionné dans le groupe formé par :

- un électrolyte comprenant du N-butyl-N-méthyl-pyrrolidinium 4,5-dicyano-2-(trifluoro méthyl) imidazole (Pyr₁₄TDI) et contenant des sels de lithium de type LiTDI,
- 20 • 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).

25 L'utilisation de colles conductrices ou de couches conductrices électroniquement déposées par un procédé de sol-gel peuvent protéger le substrat métallique contre la corrosion, et dans ce cas on peut utiliser des premiers et/ou deuxième substrats en métal moins noble que les métaux qui viennent d'être énoncés, et notamment l'aluminium et le cuivre.

30 Les RTIL utilisés sont une association d'un groupement cationique avec un groupement anionique. Les cations 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-methylimidazolium, abrégé PMIM), ammonium, pyrrolidinium, et / ou les anions sont préférentiellement sélectionnés dans le groupe formé par les composés

35 anioniques et familles de composés anioniques suivants : bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, bis(trifluorosulfonyl)imide, trifluorométhylsulfonate,

tetra-fluoroborate, hexafluorophosphate, 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolium (abrégé TDI), bis(oxlate)borate (abrégé BOB), oxalyldifluoroborate (abrégé DFOB), bis(mandelato)borate (abrégé BMB), bis(perfluoropinacolato) borate (abrégé BFPBPB).

5 Comme cela sera expliqué en plus grand détail dans le chapitre suivant, dans un deuxième mode de réalisation de ce procédé, on imprègne à l'issue de l'étape (h) lors d'une étape (i) ladite batterie, par un électrolyte, de préférence par 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 et d'au moins un sel de lithium ;
- un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide 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
- 15 • un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la phase polymère, soit dans la structure mésoporeuse,

et encore plus préférentiellement, par un électrolyte sélectionné dans le groupe formé par :

- un électrolyte comprenant du N-butyl-N-méthyl-pyrrolidinium 4,5-dicyano-2-(trifluoro méthyl) imidazole (Pyr₁₄TFSI) et contenant des sels de lithium de type LiTDI,
- 20 • un électrolyte comprenant du 1-Méthyl-3-propylimidazolium 4,5-dicyano-2-(trifluoro-méthyl)imidazolid (PMIM-TFSI) et du 4,5-dicyano-2-(trifluoro-méthyl)imidazolid de lithium (LiTDI).

25 En ce qui concerne le matériau inorganique E, il doit être un isolant électronique. On peut utiliser des oxydes de type Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, ou encore des phosphates ou des borates. Des nanoparticules de ce matériau E forment la couche de séparateur électrolytique mésoporeuse.

6. Imprégnation par un électrolyte liquide pour former une batterie

30 Après l'assemblage de l'empilement des couches destinées à former la batterie, suivi de la thermocompression, l'assemblage ainsi obtenu doit être imprégné d'un électrolyte pour former une batterie. Ledit électrolyte doit comporter une phase porteuse d'ions de lithium, comme cela a été décrit dans la section précédente. L'imprégnation peut être faite à différentes étapes du procédé. L'imprégnation, surtout avec un électrolyte liquide, peut se

faire notamment sur les cellules empilées et thermocompressées, c'est-à-dire une fois la batterie terminée. L'imprégnation, surtout avec un électrolyte liquide, peut aussi se faire après encapsulation, à partir des bords de découpe.

La phase porteuse d'ions de lithium peut être un liquide organique contenant des sels de lithium. La phase porteuse d'ions de lithium peut aussi être un liquide ionique (ou un mélange de plusieurs liquides ioniques) contenant des sels de lithium, possiblement dilué avec un solvant organique ou avec un mélange de solvants organiques contenant un sel de lithium pouvant être différent de celui ou du mélange dissous dans le liquide ionique. La phase porteuse d'ions de lithium peut comprendre un mélange de plusieurs liquides ioniques. On peut utiliser des liquides ioniques qui sont liquides à la température ambiante (RTIL = Room Temperature Ionic Liquids).

D'une manière générale, 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(oxalate)borate (abrégé BOB), oxalyldifluoroborate (abrégé DFOB), bis(mandelato)borate (abrégé BMB), bis(perfluoropinacolato) borate (abrégé BFPB).

La composition de l'électrolyte d'imprégnation et sa concentration en sels de lithium peuvent être ajustées pour répondre aux besoins de tenue en température, de puissance etc. de l'application visée de la batterie.

Ainsi, et à titre d'exemple, pour une batterie destinée à fonctionner à haute température on préfère les électrolytes à base de RTIL de type Pyr₁₄FSI ou Pyr₁₄TFSI avec du LiFSI et/ou LiTFSI et/ou LiTDI comme sel de lithium. Des solvants résistants à haute température comme par exemple le GBL peuvent être ajoutés à des teneurs inférieures à 50%.

Des additifs peuvent également être ajoutés à ces formulations afin de réduire les réactions parasites à la surface des électrodes et/ou à la surface des collecteurs de courant.

Avantageusement, la phase porteuse d'ions de lithium comprend au moins un liquide ionique, de préférence au moins un liquide ionique à température ambiante, tel que du $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, éventuellement dilué dans au moins un solvant, tel que la γ -butyrolactone.

La phase porteuse d'ions de lithium peut contenir par exemple du LiPF_6 ou du LiBF_4 dissout dans un solvant aprotique, ou un liquide ionique contenant des sels de lithium. On peut aussi utiliser des liquides ioniques, éventuellement dissouts dans un solvant approprié, et/ou mélangés avec des électrolytes organiques. On peut par exemple mélanger à 50 % massiques le LiPF_6 dissous dans EC/DMC avec un liquide ionique contenant des sels de lithium de type $\text{LiTFSI} : \text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (rapport molaire 1:9). On peut également réaliser des mélanges de liquides ioniques pouvant fonctionner à basse température comme par exemple le mélange $\text{LiTFSI} : \text{PYR}_{13}\text{FSI} : \text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (rapport molaire 2 :9 :9).

EC est l'abréviation courante de carbonate d'éthylène (n° CAS : 96-49-1). DMC est l'abréviation courante de carbonate de diméthyle (n° CAS : 616-38-6). LiTFSI est l'abréviation courante de lithium bis-trifluorométhanesulfonimide (n° CAS : 90076-65-6). $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ est l'abréviation courante de N-Propyl-N-Méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide. $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ est l'abréviation courante de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide.

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 volatil, d'être peu toxique et une bonne mouillabilité des céramiques, qui sont des matières pouvant être employées comme matériaux d'électrode. De manière surprenante, le pourcentage massique de liquide ionique contenu dans la phase porteuse d'ions de lithium peut être supérieur à 50%, de préférence supérieure à 60% et encore plus préférentiellement supérieure à 70%, et ce contrairement aux batteries à ions de lithium de l'art antérieur où le pourcentage massique de liquide ionique dans l'électrolyte doit être inférieur à 50% massique pour que la batterie conserve une capacité et une tension élevées en décharge ainsi qu'une bonne stabilité en cyclage. Au-delà de 50% massique la capacité de la batterie de l'art antérieur se dégrade, comme indiqué dans la demande US 2010 / 209 783 A1. Ceci peut être explicité par la présence de liants polymériques au sein de l'électrolyte de la batterie de l'art antérieur ; ces liants sont faiblement mouillés par

le liquide ionique induisant une mauvaise conduction ionique au sein de la phase porteuse d'ions de lithium provoquant ainsi une dégradation de la capacité de la batterie.

On peut utiliser du $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ et du LiTFSI ; ces abréviations seront définies ci-dessous.

Avantageusement, le liquide ionique peut être un cation de type 1-Ethyl-3-methylimidazolium (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 BPFPB^- . 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.

Comme il vient d'être expliqué, on peut utiliser un certain nombre de liquides ioniques dont principalement le $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$ - LiTFSI et le EMIM-TFSI . Ce dernier est plus fluide que le $\text{Pyr}_{14}\text{-TFSI}$. La principale différence entre ces deux liquides ioniques se situe au niveau de la plage de potentiel de stabilité dans laquelle ils peuvent être utilisés. Le EMIM-TFSI est stable de 1 V jusqu'à 4,7 V alors que le $\text{Pyr}_{14}\text{-TFSI}$ est stable de 0 V jusqu'à 5,0 V ; pour cette raison on préfère le $\text{Pyr}_{14}\text{-TFSI}$, malgré sa fluidité qui est moindre.

Cependant les sels de lithium de type TFSI tendent à corroder les substrats. Pour cette raison, parmi les liquides ioniques et sels associés, on préfère le LiTDI à la place ou en

complément du LiTFSI comme groupement anionique de liquide ionique et/ou sels de lithium, lorsque la cathode fonctionne à plus de 4,3 V. On observe que le simple ajout de sels de type LiTDI aux sels de type LiTFSI diminue déjà l'effet corrosif du liquide ionique par rapport aux substrats métalliques. Le LiTFSI contient du soufre qui tend à corroder les
5 substrats surtout lors de fonctionnements à haute température. Le LiTDI ne corrode pas les substrats. Le TFSI peut être utilisé avec des substrats revêtus d'une couche protectrice, ou avec des substrats en un matériau qui résiste mieux à l'action corrosive du TFSI ; de tels substrats sont le Mo, W, Cr, Ti, Ta.

D'une manière générale, il est avantageux que la phase porteuse d'ions de lithium
10 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 PC.

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
15 limite les risques de sécurité et d'inflammation en cas de dysfonctionnement des batteries comprenant une telle phase porteuse d'ions de lithium.

Avantageusement 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, LiBPFPB et LiTDI ; la concentration en sel
20 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 -
25 butyrolactone, le PC, les glymes ;
- optionnellement des additifs comme le VC pour stabiliser les interfaces et limiter les réactions parasites.

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
30 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.

5 7. Description de modes de réalisation avantageux

Nous décrivons ici plusieurs modes de réalisation de la batterie selon l'invention.

D'une manière générale, dans le cadre de la présente invention les électrodes peuvent être mésoporeuses. Elles peuvent être épaisses (typiquement entre une dizaine de micromètres à une centaine de micromètres), et plus particulièrement leur épaisseur peut
10 être supérieure à 10 μm . Elles peuvent être préparées par dépôt d'agglomérats de nanoparticules. Ces agglomérats peuvent avoir des tailles polydisperses et/ou deux tailles différentes (granulométrie bimodale). A l'état fini ces électrodes ne comportent pas de liant (elles peuvent contenir des liants au moment du dépôt de la suspension ou pâte de nanoparticules, mais ces liants seront éliminés lors du traitement thermique de
15 calcination). Elles sont partiellement frittées, c'est-à-dire que les nanoparticules primaires, suite au traitement de consolidation thermomécanique, se soudent entre elles par le phénomène de « necking » (connu de l'homme du métier, voir par exemple « *Particulate Composites* » de R. M. German, Springer International Publishing 2016, p. 26/27) pour former un réseau tridimensionnel mésoporeux continu.

20 L'anode poreuse selon l'invention présente avantageusement une mésoporosité inférieure à 50% et de préférence comprise entre 20 % et 45 %, et de préférence comprise entre 25 % et moins de 40% ; une valeur d'environ 35 % convient. On dépose avantageusement une nanocouche d'un conducteur électronique (par exemple du carbone) sur la surface mésoporeuse.

25 Selon l'invention, ces électrodes mésoporeuses sont revêtues d'une couche d'épaisseur nanométrique (cette épaisseur étant typiquement comprise entre environ 0,8 nm à 10 nm) qui s'étend sur toute leur surface. On entend ici par surface non pas la surface géométrique de la couche mais l'ensemble de sa surface mésoporeuse : le revêtement est appliqué aussi à l'intérieur des pores. Ledit revêtement peut être un revêtement
30 conducteur de carbone.

Après avoir été revêtu d'une couche conductrice, cette électrode est imprégnée par une phase conductrice des ions lithium. Cette phase peut être liquide ou solide. Si elle est solide, elle peut être organique ou minérale.

Cette électrode est liée et frittée sur un substrat résistant aux traitements thermiques à haute température ; ledit substrat peut par exemple être en W, Mo, Cr, Ti, et tous les alliages contenant au moins un de ces éléments. L'acier inoxydable peut convenir. On note que dans le cas où l'on prépare des plaques d'électrodes autoportées, cette
5 contrainte de résistance du substrat ou collecteur de courant à l'oxydation à la température traitement thermique de l'électrode n'existe plus, car au moment du traitement thermique l'électrode n'est pas encore en contact avec son collecteur de courant.

L'anode peut être plus particulièrement une anode en TiNb_2O_7 (abrégié « TNO »), mais la
10 description qui suit concerne aussi les autres matériaux actifs d'anode.

Plus particulièrement, on peut utiliser une anode en TiNb_2O_7 avec un volume mésoporeux d'environ 35 %. Cette anode est dimensionnée pour une capacité d'environ 230 mAh/g.

Avec ces électrodes, et notamment une telle anode en TiNb_2O_7 avec un volume mésoporeux d'environ 35 % comme décrite ci-dessus, on peut réaliser des batteries à
15 ions de lithium. Pour permettre à l'homme du métier d'exécuter l'invention nous décrivons ici cinq modes de réalisation ; cela ne limite nullement la portée de l'invention.

Dans un premier mode de réalisation on a cherché à augmenter l'énergie de la batterie, en choisissant une cathode fonctionnant à haute tension.

Le collecteur de courant cathodique est une feuille de Mo, W, Ta, Ti, Al, acier inoxydable,
20 Cr ou tout alliage contenant au moins un de ces éléments ; son épaisseur est typiquement comprise entre 5 μm et 20 μm . La cathode est en LiCoPO_4 avec un volume mésoporeux d'environ 35 %. L'épaisseur de la cathode est d'environ 90 μm ; on a déposé une nanocouche d'un conducteur électronique (en l'occurrence du carbone) sur la surface mésoporeuse. Cette cathode est dimensionnée pour une capacité d'environ 145 mAh/g.

25 Le séparateur est une couche de Li_3PO_4 d'une épaisseur d'environ 6 μm avec un volume mésoporeux d'environ 50 %.

Le collecteur de courant anodique est une feuille de Mo, W, Ta, Ti, Cu, Cr, Ni, Al, acier inoxydable ou tout alliage contenant au moins un de ces éléments ; son épaisseur est typiquement comprise entre 5 μm et 20 μm . Dans le deuxième mode de réalisation de
30 l'invention, où l'anode a été initialement déposée sur un substrat intermédiaire (ou extrudée), on peut aussi utiliser une électrode en aluminium par exemple. L'anode en

TiNb₂O₇ avec un volume mésoporeux d'environ 35 % présentait une épaisseur d'environ 50 µm.

Dans tous les cas, et plus particulièrement dans le deuxième mode de réalisation de l'invention (dans lequel l'anode est fabriquée sous la forme d'une plaque), la surface du collecteur destinée à être en contact avec l'électrode peut être revêtue d'un revêtement conducteur, qui, dans le cas du deuxième mode de réalisation de l'invention, servira également à faire le collage.

La cellule a été imprégnée avec un liquide ionique de type RTIL (Room Temperature Ionic Liquid) constitué d'un mélange de Pyr₁₄TFSl (1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ; n° CAS 223437-11-4) avec 20% de GBL et LiTFSI (Lithium bis(trifluorométhanesulfonyl) imide ; n° CAS 90076-65-6 ; concentration de 0,7M).

On peut aussi utiliser le mélange suivant : LiTFSI 0,7M + Pyr₁₄TFSl + 10% GBL + 2% LiTDL.

Une telle batterie atteint une densité de capacité volumique d'environ 200 mAh/cm³ et une densité d'énergie volumique d'environ 610 mWh/cm³. Elle peut fournir une puissance continue d'environ 50 C. Elle peut fonctionner dans une plage de température très large, typiquement entre environ -40 °C et environ +60 °C. Elle ne présente pas de risque d'emballement thermique.

Un des inconvénients de cette batterie est le coût élevé du matériau de cathode, à cause de sa haute teneur en cobalt.

Dans un deuxième mode de réalisation, on a remplacé le matériau de cathode LiCoPO₄ par un autre matériau de cathode fonctionnant à haute tension, ne contenant pas de cobalt, à savoir un matériau de type spinelle, le LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄. Il contient du manganèse, et pour cette raison la tenue à haute température de cette cellule est un peu plus limitée que dans le premier mode de réalisation.

La cathode en LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ avait une épaisseur d'environ 90 µm, un volume mésoporeux d'environ 35 %, avec dépôt d'une nanocouche de carbone ; cette cathode est dimensionnée pour une capacité d'environ 120 mAh/g.

Le séparateur, l'anode, les collecteurs de courant cathodique et anodique, ainsi que le liquide ionique utilisé pour l'imprégnation de la cellule étaient les mêmes que dans le premier mode de réalisation.

Cette batterie atteint une densité de capacité volumique de 210 mAh/cm³ et une densité d'énergie volumique de 625 mWh/cm³. Elle peut fournir un courant continu supérieur à 50 C. Elle peut fonctionner dans une plage de température très large, typiquement entre environ -40 °C et environ +60 °C. Elle ne présente pas de risque d'emballement thermique. Ces batteries sont compatibles de recharges rapides ; elles peuvent être rechargées en moins de 5 minutes sans risques de formation de précipités de lithium.

Dans un troisième mode de réalisation, on a utilisé une cathode fonctionnant à basse tension.

La cathode était en $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ avait une épaisseur d'environ 90 µm et un volume mésoporeux d'environ 35 %, avec dépôt d'une nanocouche de carbone ; cette cathode est dimensionnée pour une capacité d'environ 200 mAh/g.

Le séparateur est une couche de Li_3PO_4 d'une épaisseur d'environ 6 µm avec un volume mésoporeux d'environ 50 %.

Le collecteur de courant anodique est une feuille de Cu, Ni, W, Ta, Al, Cr, acier inoxydable, Ti, ou Mo et tout alliages comprenant au moins un de ces éléments; son épaisseur est typiquement comprise entre 5 µm et 20 µm. L'anode en TiNb_2O_7 avec un volume mésoporeux d'environ 35 % présentait une épaisseur d'environ 80 µm ; on a déposé une nanocouche de carbone sur la surface mésoporeuse.

La cellule a été imprégnée avec un liquide ionique de type RTIL, qui était comprenait un mélange de LiTfDI et de LiTFSI, et qui était constitué plus précisément de Pyr14TFSI, avec 0,7M de LiTFSI et 2% de LiTfDI.

Cette batterie atteint une densité de capacité volumique de 285 mAh/cm³ et une densité d'énergie volumique de 720 mWh/cm³. Elle peut fournir un courant continu supérieur à 50 C. Elle peut fonctionner dans une plage de température très large, typiquement entre environ -40 °C et environ +70 °C. Elle ne présente pas de risque d'emballement thermique. Ces batteries sont compatibles de recharges rapides ; elles peuvent être rechargées en moins de 5 minutes sans risques de formation de précipités de lithium.

On note que cette batterie peut fonctionner dans une plage de température élargie (jusqu'à environ +85 °C) lorsque la capacité surfacique de la cathode est inférieure à la capacité surfacique de l'anode.

Un quatrième mode de réalisation porte sur une microbatterie de forte capacité avec une cathode fonctionnant à basse tension.

Le collecteur de courant cathodique est une feuille de Mo, W, Ta, Ti, Al, aciers inoxydables, Cr ou tout alliage contenant au moins un de ces éléments ; son épaisseur est typiquement comprise entre 5 μm et 20 μm . On peut utiliser une feuille d'aluminium si les nanoparticules à partir desquelles la cathode a été fabriquée sont déjà parfaitement cristallisées, ou le collecteur est collé sur les électrodes après frittage dans le cas où l'électrode a été fabriquée sous la forme d'une plaque d'électrode.

La cathode était en $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ avait une épaisseur d'environ 16 μm , un volume mésoporeux d'environ 35 %, avec dépôt d'une nanocouche de carbone ; cette cathode est dimensionnée pour une capacité d'environ 200 mAh/g.

- 10 Le séparateur est une couche de Li_3PO_4 d'une épaisseur d'environ 6 μm avec un volume mésoporeux d'environ 50 %.

Le collecteur de courant anodique est une feuille de Cu, Ni, Al ou Mo ; son épaisseur est typiquement comprise entre 5 μm et 20 μm . L'anode en TiNb_2O_7 avec un volume mésoporeux d'environ 35 % présentait une épaisseur d'environ 14 μm ; on a déposé une nanocouche de carbone sur la surface mésoporeuse.

La cellule a été imprégnée avec un liquide ionique de type RTIL, qui était constitué Pyr14TFSI, avec 0,7M de LiTFSI et 2% de LiTDI

Cette microbatterie atteint une densité de capacité volumique de 215 mAh/cm³ et une densité d'énergie volumique de 535 mWh/cm³. Elle peut fournir un courant continue supérieur à 50 C. Elle peut fonctionner dans une plage de température très large, typiquement entre environ -40 °C et environ +70 °C. Elle ne présente pas de risque d'emballement thermique. Ces batteries sont également compatibles avec des recharges rapides. Comme indiqué ci-dessus, la plage de température de fonctionnement peut être étendue jusqu'à environ + 85 °C lorsque la batterie est dimensionnée de manière à ce que la capacité surfacique de la cathode soit inférieure à la capacité surfacique de l'anode.

Ces cellules de batterie et batteries présentent d'excellentes performances à basse température. Elles sont capables de fonctionner à des températures en-deçà de la température de cristallisation de l'électrolyte liquide. Lorsque l'imprégnation est faite avec un polymère, les propriétés de conduction du polymère sont accrues dans une large plage de température.

Une batterie avantageuse selon l'invention présente un collecteur de courant cathodique en un matériau sélectionné dans le groupe formé par : Mo, Ti, W, Ta, Cr, Al, les alliages à base des éléments précités, l'acier inoxydable ; elle présente également une cathode avec un volume poreux compris entre 30 et 40%, qui peut être en NMC et de préférence en NMC_{433} , une couche conductrice de carbone étant déposée dans les pores. Son séparateur est une couche mésoporeuse en Li_3PO_4 , de préférence d'une épaisseur comprise entre 6 μm et 8 μm . Son anode est une couche de TiNb_2O_7 , de préférence dopée avec un halogénure et/ou du cérium et/ou germanium et/ou du lanthane et/ou du cuivre, ladite couche étant imprégnée par un électrolyte liquide contenant des sels de lithium. Son collecteur de courant anodique est sélectionné dans groupe formé par : Mo, Cu, Ni, les alliages à base des éléments précités, l'acier inoxydable. On peut aussi utiliser l'aluminium. On peut utiliser d'autres matériaux de séparateur.

Les batteries selon l'invention peuvent être réalisées avec des puissances très différentes. En particulier, à l'aide du procédé selon l'invention on peut fabriquer des batteries à ions de lithium d'une capacité supérieure à 1 mA h. Elles présentent un intérêt particulier sous la forme de batteries de forte puissance, notamment pour utilisation dans les véhicules électriques. Avec des puissances intermédiaires elles peuvent être utilisées dans divers appareil électroniques nomades comme les téléphones portables, les ordinateurs portables, les dispositifs de lecture portables. Une batterie ayant une capacité ne dépassant pas 1 mA h, est appelée ici « microbatterie ».

On a par exemple réalisé une cellule selon le quatrième mode de réalisation décrit ci-dessus, en multipliant les épaisseurs des électrodes d'un facteur six. Ainsi, avec une anode d'une épaisseur de l'ordre de 50 μm à 80 μm , on obtient une batterie à plus de 550 Wh/l, fonctionnant dans une très large gamme de température et pouvant être rechargée en moins de 15 minutes. Cette batterie est en effet particulièrement bien adaptée aux besoins des véhicules hybrides et véhicules électriques à recharge rapide.

Exemples

En complément de certains modes de réalisation très précis qui ont été décrits dans la section « Description détaillée » ci-dessus, nous donnons ici d'autres exemples pour permettre à l'homme du métier de reproduire l'invention. Ces exemples ne limitent pas l'invention.

Exemple 1 : Synthèse de nanopoudres de TNO utilisables pour réaliser une anode selon l'invention

On a synthétisé une formulation d'agglomérats de nanoparticules de $\text{Ti}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Nb}_2\text{O}_7$ à partir des alkoxydes suivants :

- 5 (i) $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, masse molaire 252,88 g/mol, densité 1,14 g/cm³ ;
- (ii) $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, masse molaire 228,11 g/mol, densité 1,09 g/cm³ ;
- (iii) $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, masse molaire 318,21 g/mol, densité 1,268 g/cm³.

Dans une première étape, de l'acide citrique a été dissous dans de l'éthylène glycol par chauffage à 80°C. Parallèlement le mélange d'éthoxydes a été préparé en boîte à gants
10 en respectant la stœchiométrie du composant visé.

Dans une deuxième étape le mélange d'alkoxydes a été introduit sous forte agitation dans une solution acide citrique / éthylène glycol à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité pendant 12h à 80°C ce qui a pour conséquence de gélifier la solution.

15 Le gel est ensuite extrait pour être mis dans un creuset en alumine. Les creusets sont mis dans une enceinte chauffante à 250°C pendant 12h. Cette étape de chauffage va permettre d'éliminer l'excès d'éthylène glycol et d'activer les réactions d'estérification. Le produit est ensuite calciné à 600°C pendant 1 heure pour éliminer une grande partie des organiques.

20 Puis on réalise un second traitement thermique à 800°C. On obtient alors des agglomérats de nanoparticules (de tailles élémentaires de 40 nm) cristallisées dans le groupe d'espace I2/m JCPDS : 39-1407. Il s'agit de cristaux monocliniques purs.

La figure 1 montre les caractéristiques électrochimiques d'une anode préparée selon cet exemple.

25 Exemple 2 : Fabrication d'une plaque d'anode mésoporeuse selon l'invention

On a préparé une barbotine composée d'agglomérats de nanoparticules cristallisées de TNO. Ces agglomérats avaient une taille d'environ 100 nm et étaient constitués de particules primaires de 15 nm de diamètre. Ces agglomérats de nanoparticules ont été intégrés dans une barbotine de composition suivante (en pourcents massiques): 20%
30 d'agglomérats de nanoparticules de TNO, 36% de 2-butanone et 24% d'éthanol agissant comme solvant, 3% d'ester phosphorique agissant comme dispersant, 8,5% de

dibutylphtalate agissant comme plastifiant, 8,5% de résine méthacrylate agissant comme liant.

Cette barbotine a été coulée en bande, puis découpée en plaque et séchée. Ces plaques ont ensuite été recuites à 600°C pendant 1 heure sous air afin d'obtenir la plaque
5 céramique mésoporeuse qui servira d'électrode. Cette plaque a ensuite été imprégnée par une solution de glucose et recuite à 400°C sous N₂ afin de réaliser un nanocoating de carbone conducteur sur toute la surface mesoporeuse de l'électrode.

Ces plaques sont très utiles pour la fabrication de batteries de forte puissance.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une anode poreuse pour une batterie conçue pour avoir une capacité supérieure à 1 mA h comportant une anode, un séparateur et une cathode, ladite anode comprenant une couche poreuse présentant une porosité comprise entre 25
5 % et 50 % en volume, de préférence d'environ 35 % en volume, et des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm, ledit procédé de fabrication étant caractérisé en ce que :
 - (a) on approvisionne un substrat et une suspension colloïdale ou une pâte composée de nanoparticules primaires monodisperses, sous forme d'agglomérats ou dispersées, d'au moins un matériau actif d'anode A, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2
10 nm et 100 nm, et de préférence entre 2 nm et 60 nm, étant entendu que ladite suspension colloïdale ou ladite pâte comprend également un constituant liquide, étant entendu que ledit matériau actif d'anode A est sélectionné parmi les oxydes de niobium et les oxydes mixtes de niobium avec le titane, le germanium, le cérium, le
15 lanthane, le cuivre, ou le tungstène, et de préférence dans le groupe formé par :
 - $Nb_2O_{5-\delta}$, $Nb_{18}W_{16}O_{93-\delta}$, $Nb_{16}W_5O_{55-\delta}$ avec $0 \leq x < 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$;
 - $TiNb_2O_{7-\delta}$, $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-\delta}$, $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_7$ dans lesquels M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn, M^1
20 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre, et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 0,3$;
 - $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$, $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$ dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr,
25 Si, Sr, K, 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,
 - et dans lequel $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
 - $TiNb_2O_{7-z}M^3_z$, $Li_wTiNb_2O_{7-z}M^3_z$ dans lesquels M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci, et $0 \leq w \leq 5$ et $0 < z \leq 0,3$;
 - $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Ti_{1-x}La_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Li_wTi_{1-x}La_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$ dans lesquels

- M^1 est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z < 1$, de préférence dans
5 lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z < 0.3$;
 - $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1O_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1O_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}La_xNb_{2-y}M^1O_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}La_xNb_{2-y}M^1O_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}Cu_xNb_{2-y}M^1O_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Cu_xNb_{2-y}M^1O_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1O_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1O_{7-z}M^2_z$ dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V,
10 Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn ;
 - $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
 - (b) on dépose sur au moins une face dudit substrat une couche à partir de ladite suspension colloïdale ou pâte approvisionnée à l'étape (a), par un procédé sélectionné
15 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 ;
 - (c) on sèche ladite couche obtenue à l'étape (b) et on la consolide, par pressage et/ou
20 chauffage, pour obtenir une couche poreuse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on poursuit le procédé par une étape (d) :
- (d) on dépose, sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, un revêtement
25 d'un matériau conducteur électronique, qui est, de préférence choisi parmi du carbone ou un matériau oxyde conducteur électronique, et où ledit matériau oxyde conducteur électronique est préférentiellement 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),
30 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)
35 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),
 - 5 - 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
10 germanium (Ge).
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dépôt dudit revêtement de matériau conducteur électronique est effectué par la technique de dépôt de couches atomiques ALD ou par immersion dans une phase liquide comportant un précurseur dudit
15 matériau conducteur électronique, suivie par la transformation dudit précurseur en matériau conducteur électronique.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit précurseur est un composé riche en carbone, tel qu'un glucide, et en ce que ladite transformation en
20 matériau conducteur électronique est une pyrolyse, de préférence sous atmosphère inerte, ou en ce que ledit précurseur est choisi parmi des sels organiques contenant un ou plusieurs éléments métalliques capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de former un oxyde conducteur électronique, et en ce que ladite transformation en matériau conducteur électronique est un traitement thermique tel qu'une calcination, de
25 préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que 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
30 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
35 préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur

électronique, et/ou en ce que l'élément métallique est choisi parmi l'étain, le zinc, l'indium, le gallium, ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que lesdits nanoparticules primaires se présentent sous la forme d'agrégats ou d'agglomérats, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, et de préférence entre 100 nm et 200 nm.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite couche poreuse issue de l'étape (c) présente une surface spécifique comprise entre $10 \text{ m}^2/\text{g}$ et $500 \text{ m}^2/\text{g}$.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel ladite couche obtenue à l'étape (c) présente une épaisseur comprise entre $1 \mu\text{m}$ et $150 \mu\text{m}$.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit substrat est un substrat intermédiaire, dont ladite couche est séparée à l'étape (c) après son séchage, pour former une plaque d'anode poreuse.
10. Anode poreuse pour une batterie à ions de lithium conçue pour avoir une capacité supérieure à 1 mA h , comprenant une couche poreuse de porosité comprise entre 25 % et 50% en volume, de préférence comprise entre 28 % et 43 % en volume, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 40 % en volume, caractérisée en ce que ladite couche poreuse comporte :
 - des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm,
 - un réseau poreux d'un matériau A comportant sur et à l'intérieur des pores formant ledit réseau poreux un revêtement d'un matériau conducteur électronique,
 et caractérisée en ce que ledit matériau A est sélectionné parmi les oxydes de niobium et les oxydes mixtes de niobium avec le titane, le germanium, le cérium, le lanthane, le cuivre, ou le tungstène, et de préférence dans le groupe formé par :
 - $\text{Nb}_2\text{O}_{5-\delta}$, $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93-\delta}$, $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55-\delta}$ avec $0 \leq x < 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$;
 - $\text{TiNb}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-\delta}$ dans lesquels M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn, M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre, et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 0,3$;

- $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$, $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$ dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn,
- 5 ▪ M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
- M^3 est au moins un halogène,
- et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
- $TiNb_2O_{7-z}M^3_z$, $Li_wTiNb_2O_{7-z}M^3_z$ dans lesquels M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci, et $0 < z \leq 0,3$,
- 10 ○ $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}$ dans lesquels
 - M^1 est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
- 15 ▪ et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 1$, de préférence dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z < 0,3$;
- $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}La_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}La_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}Cu_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Cu_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$ dans lesquels
- 20 ▪ 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, Cs et Sn ;
- $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;

ladite anode étant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des
 25 revendications 1 à 9.

11. Anode selon la revendication 10, caractérisée en ce que le matériau conducteur électronique est choisi parmi le carbone, les matériaux oxydes conducteurs électroniques, de préférence choisi parmi :

- 30 - 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
- 35 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).
12. Procédé de fabrication d'une batterie conçue pour avoir une capacité supérieure à 1 mA h, de préférence une batterie à ions de Lithium, mettant en œuvre le procédé de fabrication d'une anode poreuse selon l'une des revendications 1 à 9, ou mettant en œuvre une anode poreuse selon la revendication 10.
13. Procédé de fabrication d'une batterie, comprenant au moins une anode poreuse selon la revendication 10 ou 11, au moins un séparateur et au moins une cathode poreuse, caractérisé en ce que :
- (a) on approvisionne un premier substrat, un second substrat, et
 - on approvisionne une première suspension colloïdale ou une pâte comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperses d'au moins un matériau actif d'anode A, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 et 100 nm, de préférence entre 2 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),
- étant entendu que ledit matériau A est sélectionné parmi les oxydes de niobium et les oxydes mixtes de niobium avec le titane, le germanium, le cérium, le lanthane, le cuivre, ou le tungstène, et de préférence dans le groupe formé par :
- $Nb_2O_{5-\delta}$, $Nb_{18}W_{16}O_{93-\delta}$, $Nb_{16}W_5O_{55-\delta}$ avec $0 \leq x < 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$;
 - $TiNb_2O_{7-\delta}$, $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-\delta}$, $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-\delta}$ dans lesquels M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn, M^1 et M^2

pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre, et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 0,3$;

- $\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn,
 - M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
 - M^3 est au moins un halogène,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
- $\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$, $\text{Li}_w\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ dans lesquels M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci, et $0 \leq w \leq 5$ et $0 < z \leq 0,3$;
- $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$ dans lesquels
 - 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, Cs et Sn ;
 - $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
- $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}$ dans lesquels
 - M^1 est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z < 1$, de préférence dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z < 0,3$;

sachant que ledit premier et/ou ledit deuxième substrat peut être un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, ou un substrat intermédiaire,

- on approvisionne une seconde suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodispersés d'au moins un matériau actif de cathode C, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 et 100 nm, de préférence entre 2 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), et
- on approvisionne une troisième suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique E, 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) ;

- (b) on dépose sur au moins une face dudit premier substrat une couche d'anode à
5 partir de ladite première suspension colloïdale approvisionnée à l'étape (a), et on dépose sur au moins une face dudit second substrat une couche de cathode à partir de ladite seconde suspension colloïdale approvisionnée à l'étape (a), par un procédé sélectionné 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
10 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 ;
- (c) on sèche lesdites couches d'anode et de cathode obtenues à l'étape (b), le cas échéant après avoir séparée ladite couche de son substrat intermédiaire, et on consolide
15 chaque couche, par pressage et/ou chauffage, pour obtenir respectivement une couche d'anode poreuse, de préférence mésoporeuse et inorganique, et une couche de cathode poreuse, de préférence mésoporeuse et inorganique ;
- (d) optionnellement, on dépose, sur et à l'intérieur des pores desdites couches d'anode et/ou de cathode poreuses, un revêtement d'un matériau conducteur
20 électronique, de manière à former lesdites anodes poreuses et cathodes poreuses ;
- (e) on dépose sur ladite anode poreuse et/ou ladite cathode poreuse obtenue à l'étape (d), une couche inorganique poreuse à partir de la troisième suspension colloïdale approvisionnée à l'étape (a), par une technique sélectionnée dans le groupe formé par : l'électrophorèse, l'extrusion, un procédé d'impression, choisi de préférence parmi
25 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 ;
- (f) on sèche ladite couche inorganique poreuse de la structure obtenue à l'étape (e),
30 de préférence sous flux d'air, et on procède à un traitement thermique à une température supérieure à 130 °C et de préférence comprise entre environ 300 °C et environ 600 °C, sachant que le cas échéant, on presse la couche séparée de son substrat intermédiaire sur une feuille métallique capable d'agir comme collecteur de courant, avant de procéder audit traitement thermique ;
- (g) on empile face sur face successivement l'anode poreuse obtenue à l'étape d), ou
35 e) avec la cathode poreuse obtenue à l'étape d) ou e), étant entendu que dans

l'empilement obtenu comprend au moins une couche inorganique poreuse telle qu'obtenue à l'étape e) formant ledit séparateur ;

- (h) on réalise un traitement de thermocompression à une température comprise entre 120 °C et 600 °C de l'empilement obtenu à l'étape (g) afin d'obtenir une batterie
- 5 comprenant au moins une anode poreuse, au moins un séparateur et au moins une cathode poreuse.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit matériau inorganique E est un isolant électrique.

10

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, dans lequel le produit issu de l'étape (h) est imprégné par un électrolyte, de préférence par 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 et d'au moins un sel de lithium ;
- un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide 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
- 20 • un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la phase polymère, soit dans la structure mésoporeuse,

et encore plus préférentiellement, par un électrolyte sélectionné dans le groupe formé par :

- un électrolyte comprenant du N-butyl-N-méthyl-pyrrolidinium 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazole (Pyr₁₄TDI),
- 25 • un électrolyte comprenant du 1-Méthyl-3-propylimidazolium 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolid (PMIM-TDI) et du 4,5-dicyano-2-(trifluoro-méthyl)imidazolid de lithium (LiTDI).

- 30 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou 12 à 15, dans lequel ledit matériau actif de cathode C est sélectionné dans le groupe formé par : LiCoPO₄, LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄, LiFe_xCo_{1-x}PO₄ et où 0 < x < 1, LiNi_{1/x}Co_{1/y}Mn_{1/z}O₂ avec x+y+z = 10, Li_{1,2}Ni_{0,13}Mn_{0,54}Co_{0,13}O₂, LiMn_{1,5}Ni_{0,5-x}X_xO₄ où X est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et où 0 < x < 0,1,
- 35 LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂, Li₂MPO₄F avec M = Fe, Co, Ni ou un mélange de ces différents

éléments, LiMPO_4F avec $M = \text{V}, \text{Fe}, \text{T}$ ou un mélange de ces différents éléments, LiMSO_4F avec $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{LiCoO}_2$.

17. Batterie à ions de lithium ayant une capacité supérieure à 1 mA h, susceptible
5 d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 16.

18. Batterie selon la revendication 17, caractérisé en ce que son électrolyte liquide contient au moins 50 % en masse de liquide ionique, qui est de préférence du $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$.

10 19. Batterie selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18 dépendantes de l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisée en ce que :

- 15
20

25

30

35
- 20

25

30

35
- 20

25

30

35
- 20

25

30

35

20. Batterie selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisé en ce qu'elle présente des électrodes d'épaisseur supérieure à 10 μm .

21. Batterie selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé en ce
30 qu'elle comprend une anode selon la revendication 10 ou 11, ou susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, et en ce que ladite anode présente une capacité massique supérieure à 200 mAh/g, et de préférence supérieure à 250 mAh/g.

35 22. Utilisation d'une batterie selon l'une quelconque des revendications 17 à 20 à une température inférieure à -10 °C et/ou à une température supérieure à 50 °C.