

PROCEDE DE FABRICATION D'ANODES POUR BATTERIES A IONS DE LITHIUM

Domaine de l'invention

La présente invention appartient au domaine des batteries secondaires et notamment des batteries à ions de lithium. Elle concerne plus particulièrement les batteries à ions de lithium en couches minces. L'invention porte sur un nouveau procédé de fabrication d'anodes pour ces batteries. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un dispositif électrochimique, notamment de type batterie ; comprenant au moins une de ces anodes, et les dispositifs ainsi obtenus.

10 État de la technique

Une batterie secondaire à ions de lithium, issue de son procédé de fabrication, est normalement déchargée : elle comporte une électrode chargée en lithium (cette électrode est appelée cathode) et une électrode qui ne contient pas d'ions de lithium (cette électrode est appelée anode). Au cours du procédé de chargement de la batterie des ions de lithium sont extraits de la cathode (qui se comporte comme une anode lors du chargement) et migrent à travers l'électrolyte vers l'anode (qui se comporte comme une cathode lors du chargement) où ils s'insèrent dans la structure du matériau d'anode ; des électrons circulant dans le circuit de charge externe réduisent l'anode et oxydent la cathode. Toutes les réactions aux électrodes doivent être réversibles, afin que la batterie puisse atteindre un nombre élevé de cycles de charge et de décharge.

Dans les batteries à ions de lithium entièrement solide le transport des ions lithium dans l'électrolyte et dans les électrodes se fait par diffusion dans le solide, ces batteries ne comportant aucune phase liquide ; l'électrolyte et les électrodes se présentent en général sous la forme de couches minces pour limiter la résistance série du dispositif. Ces batteries et leurs couches peuvent être déposées par électrophorèse ; elles sont connues par exemple des demandes de brevet WO 2013/064 772, WO 2013/064 773, WO 2013/064 774, WO 2013/064 776, WO 2013/064 779, WO 2013/064 781, WO 2014/102 520, WO 2014/131 997, WO 2016/001 579, WO 2016/001 584, WO 2016/001 588, WO 2017/115 032 (I-TEN).

30 Ces batteries sont susceptibles de présenter plusieurs problèmes spécifiques.

Elles sont fabriquées à l'état déchargé, c'est-à-dire que tout le lithium se trouve inséré dans la cathode.

Lors de la première charge le lithium va sortir de la cathode pour venir s'insérer dans l'anode ; cela peut conduire à une transformation structurale irréversible au sein de

- 2 -

l'anode. Lorsqu'une grande quantité de lithium reste insérée de manière irréversible dans l'anode, la capacité de la batterie finale est légèrement réduite ainsi que sa plage de tension de fonctionnement.

Pour essayer de compenser les pertes irréversibles à la première charge de l'anode, i.e.
5 cette baisse de capacité, on peut prévoir une capacité de la cathode plus grande par rapport à celle de l'anode ou bien on peut prévoir que les matériaux de cathode contiennent après fabrication un excès de lithium.

Il est connu que lors de la première charge des batteries, les anodes présentent des pertes irréversibles. Autrement dit, une partie du lithium inséré dans la structure du
10 matériau d'anode ne peut plus être libérée au cours de la décharge de la batterie. Ces pertes sont d'autant plus importantes sur les matériaux d'anode de type nitrure ou oxy-nitrides.

A titre d'exemple, la publication « *Characteristics of tin nitride thin-film negative electrode for thin-film microbattery* » de Park et.al, parue en 2001 dans la revue Journal of Power
15 Sources vol. 103, p. 67-71, décrit que la capacité d'une batterie aux ions lithium à la première charge est de l'ordre de 750 $\mu\text{A h/cm}^2\mu\text{m}$ puis se stabilise à environ 250 $\mu\text{A h/cm}^2\mu\text{m}$. Pour assurer une bonne réversibilité des réactions aux électrodes, il est nécessaire de respecter un domaine de fonctionnement entre 0,2 V et 0,8 V pour une capacité d'environ 200 $\mu\text{A h/cm}^2\mu\text{m}$. Dans cet exemple, l'anode était en nitrure d'étain. La
20 publication « *Synthesis and Electrochemical Characterization of novel Category $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$) Anodes for rechargeable Lithium Batteries* » de N. Kalaiselvi (Int. J. Electrochem. Sci, vol 2 (2007), p. 478-487) constate une dégradation similaire, mais moins forte, dans des batteries aux ions de lithium avec des anodes en nitrures de silicium, dont une partie du silicium pouvait être substituée par le Co, Ni ou Fe.

25 Le document WO2015/133139 (Sharp Kabushiki Kaisha) décrit une anode préchargée en lithium qui permet de limiter les effets de perte de capacité irréversible pendant les premières charges. Le procédé décrit dans ce document est cependant très difficile à mettre en œuvre à cause de la grande réactivité du lithium métallique par rapport à l'atmosphère et à l'humidité. Il fait intervenir soit une étape dans laquelle on mélange les
30 matériaux d'anode avec de la poudre de lithium sous argon, soit une étape dans laquelle on réduit le matériau d'anode avec un composé de lithium, soit encore une étape de réduction électrochimique du lithium. Une fois le lithium introduit dans l'anode, encore faut-il protéger l'anode contre l'humidité et l'oxygène lors des étapes de fabrication ultérieures.

35 Encore un autre problème survient lorsque le procédé de fabrication de la batterie fait intervenir un recuit des électrodes (ce qui sera généralement le cas avec des batteries

- 3 -

entièrement solides, sans phase liquide) : ce recuit peut conduire à une perte de lithium qui est préjudiciable pour le fonctionnement de la batterie. Dans certains cas le recuit peut aussi provoquer la formation de produits parasites. A titre d'exemple, lorsque l'on utilise des anodes en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, des traces d'impuretés de type TiO_2 sont susceptibles d'apparaître dans les électrodes en fonction des conditions de traitement thermique utilisées. Ces impuretés forment des phases qui perturbent le fonctionnement de la cellule, car leur potentiel d'insertion de lithium (1,55 V) est différent de celui du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1,7 V).

Par ailleurs on observe que certains matériaux d'électrolytes, comme par exemple le poly oxyde d'éthylène PEO amorphe, sont susceptibles d'insérer à la première charge du lithium de manière irréversible.

Un autre problème est qu'une fois la première charge réalisée, les anodes deviennent sensibles au contact de l'atmosphère. Compte tenu de ces nombreuses difficultés il serait préférable d'éviter le phénomène au lieu de compenser ses conséquences.

La présente invention cherche à présenter un procédé de fabrication de microbatteries avec des électrodes et un électrolyte plus stable. Plus particulièrement on souhaite s'affranchir des pertes de capacité irréversibles, que ce soient dans les électrodes et/ou certains films d'électrolytes solides recouvrant les électrodes. On souhaite aussi disposer d'anodes qui ne montrent pas une perte irréversible significative à la première charge.

Objets de l'invention

Selon l'invention, le problème est résolu par l'utilisation d'un revêtement protecteur sur les anodes qui les protège de l'atmosphère ambiante, et notamment de l'oxygène, du dioxyde de carbone et de l'humidité. Ce revêtement protecteur peut être appliqué au film d'anode et/ou aux particules de poudre de matériau d'anode. Il est préférablement déposé par la technique de dépôt de couches atomiques connue sous le sigle ALD (Atomic Layer Deposition). Son épaisseur est de préférence inférieure à 5 nm. La technique ALD permet de créer des couches denses et exemptes de trous avec une épaisseur si faible ; ces revêtements sont très étanches. Ce revêtement peut être notamment en Li_3PO_4 ou en alumine. Il peut être revêtu d'une couche d'électrolyte solide, par exemple une couche de LLZO déposée à partir de nanoparticules.

L'invention peut être mise en œuvre pour tout type d'anode utilisable avec des batteries à ions de lithium.

Dans un premier mode de réalisation l'anode peut être une anode dense, par exemple une anode entièrement solide déposée par électrophorèse de nanoparticules monodisperses contenues dans une suspension, tel que décrit dans la demande

- 4 -

WO 2013/064773, ou par vapodéposition. Dans ce cas l'anode est recouverte d'un revêtement protecteur avant le chargement en lithium et avant l'assemblage de la batterie. Ce revêtement protecteur peut être de très fine épaisseur et peut être réalisé par dépôt de couche atomique ALD ou par voie chimique en solution connue sous le signe

5 CSD de l'anglais « Chemical solution Dissolution ». On peut par exemple utiliser un isolant électronique, notamment un oxyde tel que la silice, l'alumine ou la zircone ; l'épaisseur d'un tel revêtement ne dépasse de préférence pas 2 à 3 nm. Cependant, le niveau d'étanchéité d'un tel revêtement par rapport à l'atmosphère dépend de son épaisseur, et il est avantageux de déposer encore un revêtement d'un électrolyte solide et

10 dense, également résistant à l'atmosphère, pour améliorer la protection de l'anode après chargement en lithium et avant assemblage pour former une batterie. Le revêtement d'électrolyte solide et dense peut être déposé par ALD ou par voie chimique en solution CSD, dans la mesure où cela est possible, ou, pour des stoechiométries complexes, par toute autre technique appropriée. Ladite fine couche d'isolant électronique déposée par

15 ALD ou par voie chimique en solution CSD limite également les réactions parasites aux interfaces entre le revêtement d'électrolyte solide et l'anode.

Dans un deuxième mode de réalisation l'anode peut être une anode poreuse, de préférence mésoporeuse qui présente un réseau de nanoparticules interconnectées par un chemin de conduction ionique, tout en laissant des pores, de préférence des

20 mesopores ; ces dernier(e)s peuvent être rempli(e)s d'un liquide conducteur ionique, par exemple un liquide ionique comportant un sel de lithium dissout. Selon l'invention une anode poreuse, de préférence mésoporeuse, est protégée par un revêtement dense déposé par ALD ou par voie chimique en solution CSD avant préchargement au lithium. Ce revêtement est avantageusement un isolant électronique, notamment un oxyde tel que

25 la silice, l'alumine ou la zircone, mais on peut également déposer une couche d'électrolyte solide.

L'invention peut être mise en œuvre dans tout type de batterie à ions de lithium.

Dans tous ces cas l'utilisation de ce revêtement permet de précharger l'anode en lithium sans craindre que le lithium ne réagisse avec l'air ou l'humidité au cours des étapes

30 d'assemblage de la batterie, ni *a fortiori* au cours de son utilisation.

Un premier objet de l'invention est une anode pour batterie aux ions de lithium, comportant au moins un matériau d'anode et étant exempte de liant, ladite anode étant préchargée en ions lithium, caractérisée en ce que ledit matériau d'anode, déposé sur un

35 substrat conducteur électronique apte à servir comme collecteur de courant anodique, est enrobé d'un revêtement de protection en contact avec ledit matériau d'anode, ledit

- 5 -

revêtement de protection étant apte à protéger ce matériau d'anode de l'atmosphère ambiante.

L'anode selon l'invention peut être poreuse, de préférence mésoporeuse.

Elle est susceptible d'être fabriquée par une technique de dépôt par phase vapeur, notamment par une technique de dépôt physique par phase vapeur telle que la pulvérisation cathodique, et/ou par une technique de dépôt chimique par phase vapeur, possiblement assistée par plasma.

Alternativement elle est susceptible d'être fabriquée par une technique de dépôt électrophorétique à partir d'une suspension de nanoparticules d'au moins un matériau d'anode, ou encore par trempage. Avantageusement, ladite suspension de nanoparticules, i.e. suspension colloïdale peut comporter des nanoparticules d'au moins un matériau d'anode de diamètre primaire D50 inférieur ou égal à 50 nm.

Alternativement, ladite suspension colloïdale peut comporter des agrégats de nanoparticules de matériau d'anode. Avantageusement, ledit revêtement de protection comprend une première couche, en contact avec le matériau d'anode, déposée par la technique ALD (Atomic Layer Deposition) ou par voie chimique en solution CSD, cette première couche présente une épaisseur inférieure à 10 nm, de préférence inférieure à 5 nm, et qui est encore plus préférentiellement comprise entre 1 nm et 3 nm. Avantageusement cette première couche est un oxyde isolant électronique, de préférence sélectionné dans le groupe formé par la silice, l'alumine et la zircone. Avantageusement, ledit revêtement de protection comprend une deuxième couche, déposée au-dessus de la première couche, qui est en matériau sélectionné dans le groupe formé par :

- les phosphates tels le Li_3PO_4 , LiPO_3 , (le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$, le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$, le $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ & $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou

- 6 -

- Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{N} = \text{Cr, V, Ca, B, Mg, Bi et/ou Mo, M} = \text{Sc, Sn, Zr, Hf, Se ou Si}$, ou un mélange de ces composés ;
- 5 • les borates tels que Li_3BO_3 , LiBO_2 , le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al ou Y}$ et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $\text{M} = \text{Al, Y, Ga}$ ou un mélange des trois composés ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al ou Y}$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al, Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;
- 10 • les silicates tels que Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_6 , LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$;
- les oxydes tels qu'un revêtement de Al_2O_3 , LiNbO_3 ;
- les fluorures tels que AlF_3 , LaF_3 , CaF_2 , LiF , CeF_3 ;
- 15 • les composés de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ avec $0 < x \leq 3$, M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisis parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ;
- 20 $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$, avec X et Y des halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A, et $0 \leq z \leq 1$,
- 25 • un mélange des différentes compositions contenues dans ledit groupe.

Un deuxième objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une anode pour batterie aux ions lithium selon l'invention, comprenant les étapes de :

- 30 (a) Dépôt d'un matériau d'anode sur ledit substrat ;
- (b) Dépôt d'un revêtement de protection sur ledit matériau d'anode ;
- (c) Chargement dudit matériau d'anode en ions lithium par polarisation dans une solution contenant des cations de lithium.

35 Dans ce procédé, le dépôt dudit matériau d'anode peut être effectué par une technique de dépôt par phase vapeur, notamment par une technique de dépôt physique par phase vapeur telle que la pulvérisation cathodique, et/ou par une technique de dépôt chimique

- 7 -

par phase vapeur, possiblement assistée par plasma. Alternativement il peut être effectué par électrophorèse à partir d'une suspension de nanoparticules d'au moins un matériau d'anode, ou par trempage.

- 5 Un dernier objet de l'invention est une batterie aux ions de lithium, comportant une anode selon l'invention, ou comportant une anode susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention, et comportant par ailleurs un électrolyte en contact avec ladite anode, et une cathode en contact avec ledit électrolyte.

Ledit électrolyte est conducteur d'ions de lithium et est avantageusement sélectionné dans le groupe formé par :

- les électrolytes entièrement solides déposés par phase vapeur,
- les électrolytes entièrement solides déposés par électrophorèse,
- les électrolytes formés par un séparateur imprégné par un électrolyte liquide, typiquement à base de solvant aprotique comprenant un sel de lithium ou de liquide ionique contenant un ou des sels de lithium ou un mélange des deux,
- 15 - les électrolytes poreux, de préférence mésoporeux, imprégnés d'un électrolyte liquide, typiquement à base de solvant aprotique comprenant un sel de lithium ou de liquide ionique contenant un ou des sels de lithium ou un mélange des deux,
- les électrolytes comprenant un polymère imprégné d'un électrolyte liquide et/ou d'un sel de lithium,
- 20 - les électrolytes formées par un matériau d'électrolyte solide conducteur des ions lithium, et de préférence un par exemple oxyde, sulfure ou phosphate.

Ladite cathode peut être notamment une cathode entièrement solide ou une cathode poreuse, de préférence mésoporeuse. Elle peut porter un revêtement de protection, de même type que celui de l'anode.

Description détaillée de l'invention

1. Définitions

30 La capacité d'un accumulateur ou batterie (en milli-ampères par heure) est le courant (en milli-ampères) pouvant être extrait d'une batterie en 1 heure. Cela indique l'autonomie de la batterie.

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
35 nanométrique présentant au moins une de ses dimensions inférieure ou égale à 100 nm.

- 8 -

Par « suspension », on entend tout liquide dans lequel des particules solides sont dispersées. Dans le cadre du présent document, les termes « suspension de nanoparticules » et « suspension colloïdale » sont employés de manière interchangeable. on entend par « suspension de nanoparticules » ou « suspension colloïdale » tout liquide
5 dans lequel des nanoparticules solides sont dispersées.

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
10 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
15 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
20 caractérisation de la porosité, notamment la méthode BET.

Au sens de la présente invention, on entend par « électrode mésoporeuse » ou « couche mésoporeuse » une couche ou électrode qui présente des mésopores. Comme cela sera expliqué ci-dessous, dans ces électrodes ou couches les mésopores contribuent de manière significative au volume poreux total ; cet état de fait est traduit par l'expression
25 « électrode / couche mésoporeuse de porosité mésoporeuse supérieure à X % en volume » utilisée dans la description ci-dessous.

Le terme « agrégat » signifie, selon les définitions de l'IUPAC (qui font référence pour l'homme du métier), un assemblage faiblement lié de particules primaires. En l'occurrence, ces particules primaires sont des nanoparticules présentant un diamètre qui
30 peut être déterminé par microscopie électronique à transmission. Un agrégat de nanoparticules primaires agrégées peut normalement être détruit (i.e. réduit à des nanoparticules primaires) en suspension dans une phase liquide sous l'effet d'ultrasons, selon une technique connue de l'homme du métier.

2. Généralités

L'invention s'applique aux batteries avec des électrodes qui peuvent être denses ou poreuses, de préférence mésoporeuses. Les électrodes denses peuvent être déposées par électrophorèse à partir d'une suspension comprenant des particules primaires
5 nanométriques non agrégées (monodisperses), c'est-à-dire le diamètre des particules dans la suspension correspond à leur diamètre primaire. La taille des particules des matériaux d'anode est un paramètre critique pour déposer des électrodes denses par électrophorèse, à cause de la compaction thermique et/ou mécanique au cours de laquelle la porosité résiduelle de la couche diminue suite à la réorganisation
10 morphologique des nanoparticules ; la force motrice de cette réorganisation est l'énergie de surface et l'énergie liée aux défauts structuraux.

Pour obtenir des anodes denses le diamètre primaire D_{50} des particules est avantageusement inférieur à 100 nm, de préférence inférieur à 50 nm, et encore plus préférentiellement inférieur à 30 nm. On entend ici par diamètre primaire le diamètre des
15 particules non agrégées. La même limite de diamètre est avantageuse pour le dépôt de couches denses de matériau de cathode et d'électrolyte, pour compléter la batterie. Le potentiel zêta de ces suspensions de nanoparticules primaires est typiquement supérieur à 50 mV en valeur absolue, et de préférence supérieur à 60 mV. Ces suspensions peuvent être préparées de différentes manières, par exemple directement par synthèse
20 hydrothermale des nanoparticules de matériau d'anode ; pour obtenir une suspension stable il faut la purifier pour diminuer (voire éliminer) sa charge ionique.

Selon l'invention, on peut utiliser également des couches d'anode déposées par une technique de dépôt par phase vapeur, notamment par dépôt physique par vapeur ou par dépôt chimique par phase vapeur, ou encore par une combinaison de ces techniques. Les
25 techniques de dépôt par phase vapeur permettent de produire surtout des couches denses.

Les électrodes poreuses, de préférence mésoporeuses peuvent être déposées par électrophorèse à partir d'une suspension comprenant des agrégats de nanoparticules primaires.

Lorsque l'on dépose une couche poreuse par électrophorèse on utilise une suspension dans laquelle les particules primaires sont au moins partiellement agrégées. Ces agrégats ont une dimension avantageusement comprise entre 80 nm et 300 nm, de préférence entre 100 nm et 200 nm. On peut préparer une telle suspension présentant des nanoparticules au moins partiellement agrégées directement par synthèse hydrothermale
35 desdites nanoparticules primaires : ces suspensions ne sont stables que lorsqu'elles ont été bien purifiées, c'est-à-dire débarrassées de leur charge ionique résiduelle. On peut

- 10 -

donc obtenir une suspension de nanoparticules au moins partiellement agrégées par purification partielle d'une suspension issue de la synthèse hydrothermale. Alternativement on peut partir d'une suspension purifiée et la déstabiliser par ajout d'ions, par exemple d'un sel de lithium tel que le LiOH. Le potentiel zêta d'une telle suspension

5 est typiquement inférieur à 50 mV en valeur absolue, de préférence inférieur à 45 mV.

Selon l'invention, les couches de la batterie, et en particulier l'anode, sont exemptes de liant. Les couches d'électrode sont typiquement déposées sur des substrats aptes à servir comme collecteurs de courant ; de manière connue en tant que telle on peut utiliser une

10 feuille métallique ou une feuille de polymère revêtue d'une couche conductrice en métal ou en oxyde conducteur.

Selon l'invention l'anode peut être réalisée notamment à partir d'un matériau d'anode choisi parmi :

- les nanotubes de carbone, le graphène, le graphite ;
- 15 - le phosphate de fer lithié, de formule typique LiFePO_4 ;
- les oxynitrures mixtes de silicium et étain, de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<y\leq 4$, $0<z\leq 3$, appelés aussi SiTON, et en particulier le $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$;
- les oxynitrures-carbures de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$,
- 20 $0<c<10$, $0<y<24$, $0<z<17$;
- les nitrures de type Si_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), Sn_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), Zn_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=2$), $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (avec $0\leq x\leq 0,5$ pour $\text{M}=\text{Co}$, $0\leq x\leq 0,6$ pour $\text{M}=\text{Ni}$, $0\leq x\leq 0,3$ pour $\text{M}=\text{Cu}$) ; $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$ avec $0\leq x\leq 3$.
- les oxydes SnO_2 , SnO , Li_2SnO_3 , SnSiO_3 , Li_xSiO_y ($x\geq 0$ et $2>y>0$), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,
- 25 TiNb_2O_7 , Co_3O_4 , $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$ et TiO_2 .
- les oxydes composites TiNb_2O_7 comprenant entre 0% et 10% massique de carbone, de préférence le carbone étant choisi parmi le graphène et les nanotubes de carbone.

La morphologie et la structure des couches d'anode dépendent de leur technique de dépôt, et l'homme du métier est capable de distinguer par exemple entre une couche

30 dense déposée par électrophorèse, une couche dense déposée par phase vapeur, et une couche poreuse ou mésoporeuse déposée par électrophorèse. A titre d'exemple, les couches d'électrodes dites denses déposées par électrophorèse selon la technique décrite dans WO 2013/064773 présentent une densité qui s'élève à au moins 80 %, et de

35 préférence au moins 90 %, et encore plus préférentiellement d'au moins 95 % de la densité théorique du solide massif. Les couches déposées par phase vapeur en revanche

- 11 -

sont en règle générale assez homogène, exemptes de porosité, et peuvent présenter éventuellement une croissance colonnaire. Les couches poreuses, de préférence mésoporeuses déposées par électrophorèse présentent une morphologie spécifique, caractérisée par un réseau de pores, de préférence de mésopores, qui apparaît sur des
5 microcopies électroniques à transmission.

Ce substrat conducteur électronique apte à servir comme collecteur de courant peut être métallique, par exemple une feuille métallique, ou une feuille polymérique ou non métallique métallisée (i.e. revêtue d'une couche de métal). Le substrat est de préférence
10 choisi parmi des feuillets en titane, en cuivre, en nickel ou en acier inoxydable.

La feuille métallique peut être revêtue d'une couche de métal noble, notamment choisi parmi l'or, le platine, le palladium, le titane ou des alliages contenant majoritairement au moins un ou plusieurs de ces métaux, ou d'une couche de matériau conducteur de type ITO (qui a l'avantage d'agir également comme barrière de diffusion).

15

L'emploi de matériaux massifs, notamment de feuillets en titane, en cuivre ou en nickel, permet également de protéger les bords de découpe des électrodes de batteries des phénomènes de corrosion.

20 L'acier inoxydable peut également être employé comme collecteur de courant, notamment lorsqu'il contient du titane ou de l'aluminium comme élément d'alliage, ou lorsqu'il présente en surface une fine couche d'oxyde protecteur.

D'autres substrats servant de collecteur de courant peuvent être utilisés tels que des
25 feuillets métalliques moins nobles recouverts d'un revêtement protecteur, permettant d'éviter l'éventuelle dissolution de ces feuillets induite par la présence d'électrolytes à leur contact.

Ces feuillets métalliques moins nobles peuvent être des feuillets en Cuivre, en Nickel ou des feuillets d'alliages métalliques tels que des feuillets en acier inoxydable, des
30 feuillets d'alliage Fe-Ni, d'alliage Be-Ni-Cr, d'alliage Ni-Cr ou d'alliage Ni-Ti.

Le revêtement pouvant être utilisé pour protéger les substrats servant de collecteurs de courant peut être de différentes natures. Il peut être une :

- couche mince obtenue par procédé sol-gel du même matériau que celui de
35 l'électrode. L'absence de porosité dans ce film permet d'éviter les contacts entre l'électrolyte et le collecteur de courant métallique.

- 12 -

- couche mince obtenue par dépôt sous vide, notamment par dépôt physique en phase vapeur (ou PVD pour l'anglais physical vapor deposition) ou par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais chemical vapor deposition), du même matériau que celui de l'électrode,
- 5 ▪ couche mince métallique, dense, sans défaut, telle qu'une couche mince métallique d'or, de titane, de platine, de palladium, de tungstène ou de molybdène. Ces métaux peuvent être utilisés pour protéger les collecteurs de courant car ils ont de bonnes propriétés de conduction et peuvent résister aux traitements thermiques lors du procédé subséquent de fabrication des électrodes.
- 10 Cette couche peut notamment être réalisée par électrochimie, PVD, CVD, évaporation, ALD.
- couche mince de carbone tel que du carbone diamant, graphique, déposé par ALD, PVD, CVD ou par encrage d'une solution sol-gel permettant d'obtenir après traitement thermique une phase inorganique dopée en carbone pour la rendre
- 15 conductrice.

Le revêtement pouvant être utilisé pour protéger les substrats servant de collecteurs de courant doit être conducteur électronique pour ne pas nuire au fonctionnement de l'électrode déposée ultérieurement sur ce revêtement, en la rendant trop résistive.

- 20 D'une manière générale, pour ne pas impacter trop lourdement le fonctionnement des cellules batteries, les courants de dissolution max mesurés sur les substrats, aux potentiels de fonctionnement des électrodes, exprimés en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, doivent être 1000 fois inférieurs aux capacités surfaciques des électrodes exprimées en $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$.

3. Traitement de la couche d'anode après son dépôt

- 25 Les couches déposées par électrophorèse nécessitent un traitement spécifique après leur dépôt, et tout d'abord elles doivent être séchées après avoir été séparées du contact avec la suspension à partir de laquelle elles ont été déposées. Le séchage ne doit pas induire la formation de fissures. Pour cette raison il est préféré de l'effectuer dans des conditions d'humidité et de température contrôlées. L'étape de séchage de la couche de matériau
- 30 d'anode a, de préférence, lieu entre la fin du dépôt par électrophorèse et le début du dépôt du revêtement de protection.

- L'étape de séchage de la couche d'anode peut être effectuée à la pression atmosphérique, de préférence à une température comprise entre 30 °C et 120 °C. Un séchage sous pression réduite risque de fragiliser la couche à cause du départ violent de
- 35 liquide évaporé à partir des zones sous-surfaciques de la couche.

- 13 -

En fonction de la taille des particules et de leur température de fusion, l'étape de séchage peut soit se limiter à l'élimination de la phase liquide de la suspension, soit réaliser la consolidation de la couche. Aussi, en fonction de la nature des matériaux constituant ces couches, de leur état cristallin, de leur taille de particules, la couche d'anode peut être soumise après séchage à un recuit optionnel, possiblement précédé et/ou accompagné d'un pressage. Ceci peut être nécessaire afin d'optimiser les propriétés électrochimiques des films d'anode.

Le traitement thermique de matériaux d'anodes déposés pour former des anodes poreuses est décrit dans le chapitre « Variantes » ci-dessous.

10 4. Protection de la couche d'anode

Le dépôt du revêtement protecteur (appelé aussi revêtement de protection) est réalisé avant le préchargement de la couche d'anode. Pour les couches déposées par électrophorèse il intervient après séchage et/ou consolidation. Le revêtement de protection a pour but de protéger l'anode pré-chargée de l'atmosphère afin d'éviter que le lithium ne ressorte de l'anode au contact de l'atmosphère. Il est appliqué sur les anodes, avant l'assemblage de la batterie. Il joue le rôle d'une couche protectrice. Cette dernière évite la formation de produits secondaires qui font baisser la capacité d'insertion des cations de lithium. Elle évite aussi que les anodes ne perdent leurs ions de lithium insérés dans leur structure.

Le revêtement protecteur doit être dense et solide. Dans un mode de réalisation avantageux il est déposé par ALD ou par voie chimique en solution CSD. Ces techniques de dépôt par ALD et par CSD permettent de réaliser un revêtement enrobant qui reproduit fidèlement la topographie du substrat ; il tapisse la totalité de la surface des électrodes. Son épaisseur est avantageusement inférieure à 10 nm, et avantageusement supérieure à 2 nm pour garantir un bon effet de barrière. Les revêtements obtenus par ALD ou CSD sont très protecteurs même lorsqu'ils sont de fine épaisseur, car ils sont denses au sens qu'ils sont exempts de trous (« pinhole »). De plus ils sont suffisamment fins pour ne pas altérer les performances de l'anode. Pour une couche dense (exempte de trous) la vitesse de transmission de vapeur d'eau (WVTP, Water Vapor Transmission Rate) diminue avec l'épaisseur de la couche.

Avantageusement, le dépôt du revêtement protecteur comprend le dépôt par ALD ou par CSD d'une couche d'un matériau électroniquement isolant, de préférence sélectionné parmi l'alumine, la silice ou la zircone, ou d'un électrolyte solide conducteur d'ions de lithium, de préférence Li_3PO_4 , ledit revêtement protecteur présentant une épaisseur

- 14 -

comprise entre 1 nm et 5 nm, de préférence entre 1 nm et 4 nm, plus préférentiellement entre 1 nm et 3 nm.

A titre d'exemple, on peut recouvrir les anodes d'un film protecteur dense et solide en matériau conducteur ionique et stable au contact avec l'atmosphère.

5

Ce film protecteur peut être :

- o un revêtement de phosphates tels qu'un revêtement de Li_3PO_4 , LiPO_3 , (le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$, le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M}=\text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$, le $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_2\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ & $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{N} = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces composés ;
- o un revêtement de borates tels qu'un revêtement de : Li_3BO_3 , LiBO_2 , le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;
- o un revêtement de silicates tels qu'un revêtement de : Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_6 , LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$;
- o un revêtement d'oxydes tels qu'un revêtement de Al_2O_3 , LiNbO_3 ;
- o un revêtement de fluorures tels qu'un revêtement de : AlF_3 , LaF_3 , CaF_2 , LiF , CeF_3 ;
- o un revêtement de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F , Cl , Br , I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ avec $0 < x \leq 3$, M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisis parmi

- 15 -

- Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ;
- 5 $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$, avec X et Y des halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A, et $0 \leq z \leq 1$;
- un revêtement constitué d'un mélange des différentes compositions précédentes.
- 10 Le film protecteur peut aussi être réalisé en matériau oxyde de type isolant électronique. On peut déposer par exemple un oxyde de type alumine Al_2O_3 , silice ou zircone, surtout si l'épaisseur est faible, notamment inférieure à environ 5 nm, et de préférence comprise entre 2 nm et 3 nm. L'effet barrière de ces couches déposées par ALD augmente avec leur épaisseur, mais la technique ALD étant assez lente on souhaiterait déposer des
- 15 couches aussi minces que possible. Pour les couches d'anode poreuses, de préférence mésoporeuses on peut déposer le revêtement protecteur par ALD ou par CSD, de préférence par ALD ; son épaisseur ne dépasse pas 5 nm. Pour les couches d'anode poreuses, de préférence mésoporeuses, le dépôt d'un revêtement protecteur, notamment à l'intérieur des pores de ces couches est avantageusement réalisé par ALD. Cette
- 20 technique permet de revêtir l'intérieur des pores, notamment des pores de petits dimensions, i.e. des pores de quelques nanomètres de diamètre.
- Pour déposer sur les anodes, et notamment des anodes denses, des revêtements de protection plus épais, notamment d'épaisseur supérieure à 5 nm, on utilise
- 25 avantageusement des matériaux conducteurs des ions lithium, comme cela vient d'être expliqué, pour déposer un revêtement dense d'électrolyte à partir de nanoparticules. Ce dernier peut être déposé au-dessus d'un premier revêtement mince déposé par ALD ou par CSD, qui peut être un isolant électronique ; ce mode de réalisation évite la réaction des matériaux d'électrolyte avec le matériau d'anode. Les électrolytes solides stables au
- 30 contact de l'atmosphère qui peuvent être déposés à ce titre en tant que revêtement protecteur à partir de nanoparticules peuvent être ceux qui viennent d'être énumérés en tant que film protecteur dense et solide pour recouvrir les anodes, et peuvent notamment être sélectionnés dans le groupe formé par : les phosphates lithiés, les borates lithiés, les silicates lithiés, les oxydes lithiés, les antiperovskites lithiés, les
- 35 mélanges de ces compositions.

Encore plus particulièrement, ce revêtement protecteur comprend au moins un composé sélectionné dans le groupe formé par :

- 5 o les grenats, de préférence choisi parmi : le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Nb}_{1,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 2$ et $\text{M} = \text{Al}$, Ga ou Ta ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
- 10 o les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ connu sous le sigle LASP, le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$;

15 le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$, le $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ & $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}$, Ga ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{N} = \text{Cr}$, V , Ca , B , Mg , Bi et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}$, Sn , Zr , Hf , Se ou Si , ou un mélange de ces composés ;

20 o les borates lithiés, de préférence choisi parmi : le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le Li_3BO_3 , le LiBO_2 , le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;

30 o les oxynitrures, de préférence choisis parmi $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 4$ ou $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 3$;

- o les composés lithiés à base d'oxynitride de lithium et de phosphore (appelés LiPON) sous forme de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ avec $x \sim 2,8$ et $2y+3z \sim 7,8$ et $0,16 \leq z \leq 0,4$, et en particulier le $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, mais également les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $2x+3y+2z = 5 = w$ ou les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $3,2 \leq x \leq 3,8$, $0,13 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$, $2,9 \leq w \leq 3,3$ ou les composés sous forme de $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ avec $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,84 \leq x \leq 0,94$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,13 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$;

35

- 17 -

- les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore (appelés LiPON et LIBON) pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ;
- 5 ○ les composés lithiés à base d'oxynitride de lithium, de phosphore et de silicium appelés LiSiPON, et en particulier le $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
- les oxynitrures de lithium de types LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB (ou B, P et S représentent respectivement le bore, le phosphore et le soufre);
- 10 ○ les oxydes lithiés, de préférence choisis parmi le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ou le $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ avec $\text{A}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Al}, \text{Ga}$ et $1,4 \leq x \leq 2$ ou le $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$ ou le $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ avec $0 \leq x \leq 0,16$;
- les silicates, de préférence choisis parmi $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , Li_2SiO_6 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$;
- 15 ○ les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ avec $0 < x \leq 3$, M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisi parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces
- 20 éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$, avec
- 25 X et Y des halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A, et $0 \leq z \leq 1$,
- les composés $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ;
- les formulations à base de Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (où M = Ge, Ti, et/ou Hf, et où $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (où
- 30 $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$), LiNbO_3 .

5. Préchargement de l'anode

- Une fois recouverte de ce revêtement de protection (qui peut être, dans le cas d'une anode dense, un revêtement déposé par ALD ou par CSD, éventuellement revêtu d'un
- 35 film d'électrolyte dense, et, dans le cas d'une anode poreuse, d'un revêtement déposé par ALD ou par CSD), l'anode peut être chargée en lithium par immersion et polarisation dans

- 18 -

un électrolyte liquide. Plusieurs cycles de charge et de décharge peuvent être réalisés pour atteindre un comportement totalement réversible de l'anode. L'anode ainsi chargée peut par la suite être assemblée par pressage à chaud avec la cathode sans risque de perte de lithium : La couche d'électrolyte solide qui recouvre l'anode empêche le lithium

5 mobile de sortir de l'anode.

Concernant l'étape de chargement de l'anode en ions de lithium plusieurs cas de figure peuvent se présenter, en fonction du but poursuivi. Le procédé de préchargement selon l'invention peut être effectué dans le but de compenser des pertes irréversibles à la première charge. Dans ce cas, le préchargement s'effectue par une charge de l'anode en

10 lithium depuis son potentiel de départ jusqu'à son potentiel de fin d'insertion du lithium puis un nouveau balayage jusqu'à un retour au potentiel de départ pour refaire sortir le lithium mobile. Cette anode ayant subi le préchargement présente une nouvelle capacité réversible inférieure à celle de la première charge. C'est la valeur de la capacité de cette

15 anode préchargée qui sera équilibrée avec la capacité de la cathode. Ce mode de réalisation s'applique particulièrement aux anodes à base de nitrures, oxynitrures ; il permet d'augmenter l'énergie spécifique des éléments de batterie.

Le procédé de préchargement selon l'invention peut aussi être effectué dans le but d'optimiser la plage de tension de fonctionnement des cellules batteries pour garantir

20 d'excellentes performances en cyclage, et de compenser les défauts des électrodes à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. En effet, en fonction des modes de fabrication, des traitements thermiques les nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sont susceptibles de former des oxydes de forme TiO_2 ou avoisinant à leurs surfaces. Ces oxydes insèrent le lithium à 1,7V au lieu de 1,55V pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. La tension de la cellule batterie étant la résultante de la différence

25 de potentiel entre la cathode et l'anode. Pour s'assurer que la cathode soit toujours dans sa plage de réversibilité pendant son fonctionnement, il est important de pouvoir corréliser précisément la tension de la cellule batterie au potentiel de la cathode. Pour cela, il est utile que l'anode fonctionne toujours exclusivement à 1,55 V. Le potentiel de la cathode étant alors celui de la cellule batterie moins 1,55 V, il est important de précharger l'anode

30 en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ afin de passer le plateau à 1,7 V et placer l'anode avant assemblage à 1,55 V. La capacité réversible de l'anode à 1,55 V doit être légèrement supérieure à celle de la cathode.

Les électrodes, préférablement recouvertes d'une couche de protection, par exemple en oxyde céramique ou électrolyte solide, sont chargées par polarisation dans une solution

35 contenant des cations de lithium. Une fois chargées, ces électrodes peuvent fonctionner dans des cellules complètes sur une plage de tension optimisée et sans perte irréversibles à la première charge.

6. Fabrication de la batterie

L'anode protégée et préchargée selon l'invention peut convenir avec tout type d'électrolyte qui convient pour une batterie à ions de lithium.

5 Avantageusement, l'électrolyte de la batterie peut être constitué :

- d'un séparateur imprégné par un électrolyte liquide, typiquement à base de solvant aprotique comprenant un sel de lithium ou de liquide ionique contenant un ou des sels de lithium ou un mélange des deux,
 - d'une structure isolante poreuse, de préférence mésoporeuse imprégnée d'un électrolyte liquide, typiquement à base de solvant aprotique comprenant un sel de lithium ou de liquide ionique contenant un ou des sels de lithium ou un mélange des deux,
 - d'un polymère imprégné d'un électrolyte liquide et/ou d'un sel de lithium, ou
 - d'un matériau d'électrolyte solide (par exemple oxyde, sulfure, phosphate)
- 15 conducteur des ions lithium.

Avantageusement, lorsque l'électrolyte de la batterie est constitué d'un polymère imprégné d'un sel de lithium, le polymère est de préférence choisi dans le groupe formé par le polyéthylène oxyde, les polyimides, le polyfluorure de vinylidène, le polyacrylonitrile, le polyméthacrylate de méthyle, les polysiloxanes, et le sel de lithium est de préférence

20 choisi parmi LiCl, LiBr, LiI, Li(ClO₄), Li(BF₄), Li(PF₆), Li(AsF₆), Li(CH₃CO₂), Li(CF₃SO₃), Li(CF₃SO₂)₂N, Li(CF₃SO₂)₃, Li(CF₃CO₂), Li(B(C₆H₅)₄), Li(SCN), Li(NO₃).

Avantageusement, le liquide ionique peut être un cation de type 1-Ethyl-3-methylimidazolium (appelé aussi EMI⁺) et/ou le n-propyl-n-méthylpyrrolidinium (appelé aussi PYR₁₃⁺) et/ou le n-butyl-n-méthylpyrrolidinium (appelé aussi PYR₁₄⁺), associés à des

25 anions de type bis (trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI⁻) et/ou bis(fluorosulfonyl)imide (FSI⁻). Pour former un électrolyte, un sel de lithium de type 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

30 température. Avantageusement, lorsque l'anode ou la cathode poreuse comprend un phosphate lithié, la phase porteuse d'ions de lithium peut comprendre un électrolyte solide tel que du LiBH₄ ou un mélange de LiBH₄ avec un ou plusieurs composés choisis parmi LiCl, LiI et LiBr. Le LiBH₄ est un bon conducteur du lithium et possède un point de fusion bas facilitant son imprégnation dans les électrodes poreuses, notamment par trempage.

35 Du fait de ses propriétés extrêmement réductrices, le LiBH₄ est peu utilisé comme électrolyte. L'emploi d'un film protecteur en surface des électrodes poreuses en

- 20 -

phosphate lithié empêche la réduction des matériaux d'électrodes, notamment des matériaux de cathode, par le LiBH_4 et évite la dégradation des électrodes.

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
5 PYR14TFSI, éventuellement dilué dans au moins un solvant, tel que la γ -butyrolactone.

Avantageusement, la phase porteuse d'ions de lithium comprend 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.

Avantageusement la phase porteuse d'ions de lithium comprend plus de 50% massique
10 d'au moins un liquide ionique et moins de 50% de solvant, ce qui limite les risques de sécurité et d'inflammation en cas de dysfonctionnement des batteries comprenant une telle phase porteuse d'ions de lithium.

Avantageusement, la phase porteuse d'ions de lithium comprend :

- entre 30 et 40% massique d'un solvant, de préférence entre 30 et 40% massique
15 de γ -butyrolactone, et
- plus de 50% massique d'au moins un liquide ionique, de préférence plus de 50% massique de PYR14TFSI.

La phase porteuse d'ions de lithium peut être une solution électrolytique comprenant du
20 PYR14TFSI, du LiTFSI et de la γ -butyrolactone, de préférence une solution électrolytique comprenant environ 90% massique de PYR14TFSI, 0,7 M de LiTFSI et 10% massique de γ -butyrolactone.

Avantageusement, la couche de matériau d'électrolyte est réalisée à partir de matériau d'électrolyte solide choisi parmi :

- 25 ○ les grenats de formule $\text{Li}_d \text{A}^1_x \text{A}^2_y (\text{TO}_4)_z$ où
 - A^1 représente un cation de degré d'oxydation +II, de préférence Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd ; et où
 - A^2 représente un cation de degré d'oxydation +III, de préférence Al, Fe, Cr, Ga, Ti, La ; et où
 - 30 ▪ (TO_4) représente un anion dans lequel T est un atome de degré d'oxydation +IV, situé au centre d'un tétraèdre formé par les atomes d'oxygène, et dans lequel TO_4 représente avantageusement l'anion silicate ou zirconate, sachant que tout ou partie des éléments T d'un degré d'oxydation +IV peuvent être remplacés par des atomes d'un degré d'oxydation +III ou +V, tels que Al, Fe,
35 As, V, Nb, In, Ta ;

- 21 -

- sachant que : d est compris entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 9, et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 ; x est de 3 mais peut être compris entre 2,6 et 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est de 2 mais peut être compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) et z est de 3 mais peut être compris entre 2,9 et 3,1 ;
- 5
- les grenats, de préférence choisi parmi : le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Nb}_{1,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 2$ et $\text{M} = \text{Al}$, Ga ou Ta ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
- 10
- les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ connu sous le sigle LASP, le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ connu sous le sigle LATP, ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ connu sous le sigle LAGP ; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}$, Ga ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{N} = \text{Cr}$, V , Ca , B , Mg , Bi et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}$, Sn , Zr , Hf , Se ou Si , ou un mélange de ces composés ;
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- les borates lithiés, de préférence choisi parmi : le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le Li_3BO_3 , le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;
- les oxynitrures, de préférence choisis parmi $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 4$ ou $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 3$;

- 22 -

- 5

○ les composés lithiés à base d'oxynitride de lithium et de phosphore (appelés LiPON) sous forme de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ avec $x \sim 2,8$ et $2y+3z \sim 7,8$ et $0,16 \leq z \leq 0,4$, et en particulier le $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, mais également les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $2x+3y+2z = 5 = w$ ou les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $3,2 \leq x \leq 3,8$, $0,13 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$, $2,9 \leq w \leq 3,3$ ou les composés sous forme de $\text{Li}_i\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ avec $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,84 \leq x \leq 0,94$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,13 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$;
- 10

○ les matériaux à base d'oxynitrides de lithium de phosphore ou de bore (appelés LiPON et LIBON) pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les matériaux à base d'oxynitrides de lithium de phosphore ;
- 15

○ les composés lithiés à base d'oxynitride de lithium, de phosphore et de silicium appelés LiSiPON, et en particulier le $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;

○ les oxynitrides de lithium de types LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB (ou B, P et S représentent respectivement le bore, le phosphore et le soufre) ;
- 20

○ les oxydes lithiés, de préférence choisis parmi le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ou le $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ avec $\text{A}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Al}, \text{Ga}$ et $1,4 \leq x \leq 2$ ou le $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$ ou le $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ avec $0 \leq x \leq 0,16$ (LLTO) ;
- 25

○ les silicates, de préférence choisis parmi $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$;

○ les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ avec $0 < x \leq 3$, M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisi parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$, avec X et Y des halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A, et $0 \leq z \leq 1$,
- 30

○ les composés $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ;
- 35

○ les formulations à base de Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (où M = Ge, Ti, et/ou Hf, et où $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$).

- 23 -

En ce qui concerne la morphologie de ces couches d'électrolyte, différents types de couches d'électrolyte conducteur d'ions de lithium peuvent être utilisées dans le cadre de la présente invention. On peut utiliser une couche dense, comme cela est connu du document WO 2013/064 772. On peut également utiliser une couche poreuse, de préférence mésoporeuse, qui peut être imprégnée d'un polymère ou d'un liquide ionique comportant des ions de lithium ; cela sera décrit en plus grand détail ci-dessous.

La cathode d'une batterie selon l'invention peut être réalisée à partir d'un matériau de cathode choisi parmi :

- 10 - les oxydes LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 < x < 0,15$, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ où X est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, les terres rares tels que Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, et où $0 < x < 0,1$, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ avec $\text{M} = \text{Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg}$ ou un mélange de ces composés et où $0 < x < 0,4$, LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$,
- 15 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 \leq x < 0,15$, $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ avec $x+y+z=10$;
- les phosphates LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; les phosphates de formule $\text{LiMM}'\text{PO}_4$, avec M et M' ($\text{M} \neq \text{M}'$) sélectionnés parmi Fe, Mn, Ni, Co, V ;
- 20 - toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants : V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , les oxysulfures de titane (TiO_yS_z avec $z=2-y$ et $0,3 \leq y \leq 1$), les oxysulfures de tungstène (WO_yS_z avec $z=2-y$ et $0,3 \leq y \leq 1$), CuS , CuS_2 .

7. Variantes de l'invention

L'invention peut être mise en œuvre avec une anode et/ou une cathode poreuse, de préférence mésoporeuse. Une telle électrode poreuse en couche mince, déposée sur un substrat, présente avantageusement une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 8 μm , et encore plus préférentiellement comprise entre 1 μm et 6 μm . Elle est exempte de liant. Elle présente des pores de diamètre moyen inférieur à 100 nm, de préférence inférieure à 80 nm. Sa porosité est avantageusement supérieure à 30% en volume, de préférence comprise entre 30 % et 55% en volume, plus préférentiellement entre 35% et 50%, et encore plus préférentiellement entre 40 % et 50 %.

Une anode ou cathode poreuse, de préférence mésoporeuse, peut être fabriquée par un procédé dans lequel :

- (A) On approvisionne une suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules d'au moins un matériau P de diamètre primaire

- 24 -

- moyen D_{50} inférieur ou égal à 50 nm (de préférence entre 10 nm et 30 nm), lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen compris entre 80 nm et 300 nm (de préférence entre 100 nm à 200 nm),
- 5 (B) on immerge, conjointement avec une contre-électrode, un substrat dans ladite suspension colloïdale approvisionnée à l'étape (A),
- (C) on applique une tension électrique entre ledit substrat et ladite contre-électrode de manière à obtenir le dépôt électrophorétique d'une couche d'électrode comportant des agrégats de nanoparticules dudit au moins un matériau P sur ledit substrat,
- (D) on sèche ladite couche, de préférence sous un flux d'air,
- 10 sachant que les étapes (B), (C) et (D) peuvent être répétées.

Ledit matériau P est un matériau d'anode, pour fabriquer une anode poreuse, ou un matériau de cathode, pour fabriquer une cathode poreuse.

- 15 Dans une variante, ce procédé comporte les étapes suivantes :
- (A1) on approvisionne une suspension colloïdale comportant des nanoparticules d'au moins un matériau P de diamètre primaire moyen D_{50} inférieur ou égal à 50 nm ;
- (A2) on déstabilise les nanoparticules présentes dans la dite suspension colloïdale de manière à former des amas de particules de diamètre moyen compris entre 80 nm et 20 300 nm, de préférence entre 100 nm et 200 nm, ladite déstabilisation se faisant de préférence par ajout d'un agent déstabilisant tel qu'un sel, de préférence du LiOH ;
- (B) on immerge un substrat dans ladite suspension colloïdale comprenant les agrégats ou agglomérats de nanoparticules obtenus à l'étape (A2), conjointement avec une contre-électrode ;
- 25 (C) on applique une tension électrique entre ledit substrat et ladite contre-électrode de manière à obtenir le dépôt électrophorétique d'une couche d'électrode comportant des agrégats de nanoparticules dudit au moins un matériau P sur ledit substrat,
- (D) on sèche ladite couche, de préférence sous un flux d'air.
- 30 Pour obtenir par ce procédé une couche d'électrode poreuse, on doit procéder à un traitement spécifique des couches obtenues à l'issue de l'étape (D). Les couches séchées peuvent être consolidées par une étape de pressage et/ou de chauffage. Dans un mode de réalisation très avantageux de l'invention ce traitement conduit à une coalescence partielle des nanoparticules primaires dans les agrégats, et entre agrégats voisins ; ce
- 35 phénomène est appelé « necking » ou « neck formation ». Il est caractérisé par la coalescence partielle de deux particules en contact, qui restent séparées mais reliées par

- 25 -

un col (retrait). Les ions de lithium sont mobiles au sein de ces cols et peuvent diffuser d'une particule à l'autre sans rencontrer des joints de grains. Ainsi se forme un réseau tridimensionnel de particules interconnectées à forte mobilité ionique et conduction électronique ; ce réseau comporte des pores, de préférence des mésopores. La

5 température nécessaire pour obtenir du « necking » dépend du matériau ; compte tenu du caractère diffusif du phénomène qui conduit au necking la durée du traitement dépend de la température.

Le diamètre moyen des pores est compris entre 2 nm et 80 nm, de préférence compris

10 entre 2 nm et 50 nm, préférentiellement compris entre 6 nm et 30 nm et encore plus préférentiellement entre 8 nm et 20 nm.

Selon cette variante, lors du dépôt du revêtement de protection par ALD ou par CSD sur l'anode poreuse, le revêtement de protection se dépose sur les pores du matériau

15 d'anode poreux et à l'intérieur des pores dudit matériau d'anode poreux. L'épaisseur totale du revêtement de protection des anodes poreuses ne devrait pas dépasser 10 nm, et reste de préférence inférieure à 5 nm, afin de ne pas obstruer lesdits pores.

Pour la première couche du revêtement de protection on choisit, de préférence, un matériau isolant électriquement, qui peut notamment être de l'alumine, de la silice ou de

20 la zircone, ou encore un électrolyte solide conducteur d'ions de lithium du Li_3PO_4 ; son épaisseur est avantageusement comprise entre 1 nm et 5 nm, de préférence 2 nm et 4 nm. Avantageusement, l'épaisseur de cette première couche du revêtement de protection est comprise entre 1 nm et 3 nm si on dépose ensuite une deuxième couche. Avantageusement, après le dépôt par ALD ou par CSD d'une couche d'un matériau

25 électriquement isolant ou d'un électrolyte solide, on procède au dépôt d'une deuxième couche mince d'au moins un électrolyte solide par trempage ou par électrophorèse à partir d'une suspension comportant des nanoparticules monodisperses d'au moins un matériau d'électrolyte solide.

La deuxième couche du revêtement de protection peut être un matériau d'électrolyte

30 solide sélectionné dans le groupe formé par :

- les phosphates tels le Li_3PO_4 , LiPO_3 , le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$, le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$, le
- 35

- 26 -

- 5 $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_2\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ & $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{N} = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces composés ;
- 10 • les borates tels que Li_3BO_3 , LiBO_2 , le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;
- 15 • les silicates tels que Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_6 , LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$;
- les oxydes tels qu'un revêtement de Al_2O_3 , LiNbO_3 ;
- les fluorures tels que AlF_3 , LaF_3 , CaF_2 , LiF , CeF_3 ;
- 20 • les composés de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ avec $0 < x \leq 3$, M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisis parmi $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$, avec X et Y des halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A , et $0 \leq z \leq 1$,
- 30 • un mélange des différentes compositions contenues dans ledit groupe.

35 L'électrode poreuse peut avantageusement être imprégnée par un électrolyte, qui est de préférence un liquide ionique comprenant un sel de lithium ; ledit liquide ionique peut être dilué par un solvant aprotique.

- 27 -

- Dans une autre variante de l'invention on enrobe aussi le matériau de cathode d'un revêtement de protection ; on peut utiliser les mêmes méthodes que pour protéger les matériaux d'anode. Plus précisément, le matériau de cathode, déposé sur un substrat conducteur électronique apte à servir comme collecteur de courant cathodique, est
- 5 enrobé d'un revêtement de protection en contact avec ledit matériau de cathode, ledit revêtement de protection étant apte à protéger ce matériau de cathode de l'atmosphère ambiante.

Exemples

- 10 Les exemples ci-dessous illustrent certains aspects de l'invention mais ne limitent pas sa portée.

Exemple 1 : Fabrication d'une anode préchargée

- Une suspension du matériau d'anode a été préparée par broyage/dispersion d'une poudre de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans de l'éthanol absolu à environ 10g/L avec quelques ppm d'acide citrique.
- 15 Le broyage a été réalisé de manière à obtenir une suspension stable avec une taille de particules D_{50} inférieure à 70 nm.

- On a déposé une couche d'anode par électrophorèse des nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ contenues dans la suspension ; cette couche a été déposée sur les deux faces d'un premier substrat d'épaisseur de 1 μm ; elle a été séchée et ensuite traitée
- 20 thermiquement à environ 600 °C. Cette couche d'anode était une couche dite « dense », ayant subi une étape de consolidation thermique qui conduit à l'augmentation de la densité de la couche.

- L'anode a ensuite été revêtue d'un revêtement protecteur de Li_3PO_4 d'une épaisseur de 10 nm déposé par ALD. Ensuite on a déposé sur cette couche d'anode une couche
- 25 d'électrolyte céramique $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ (abrégé LASP) par électrophorèse ; l'épaisseur de cette couche de LASP était d'environ 500 nm. Cette couche d'électrolyte a ensuite été séchée et consolidée par traitement thermique à environ 600 °C.

- L'anode a ensuite été immergée dans une solution de $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$, avec une contre électrode en lithium métallique et chargée à 1,55 V. La capacité de cette anode sur son
- 30 plateau réversible à 1,55 V était supérieure à la capacité de la cathode.

Exemple 2 : Fabrication d'une batterie comprenant une anode préchargée

On a préparé une suspension à environ 10 g/L de matériau de cathode par broyage/dispersion d'une poudre de LiMn_2O_4 dans de l'eau. On a préparé également une suspension à 5 g/L de matériau d'électrolyte céramique par broyage/dispersion d'une

- 28 -

poudre de $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ dans de l'éthanol absolu. Pour toutes ces suspensions le broyage a été réalisé de manière à obtenir des suspensions stables avec une taille de particules D_{50} inférieure à 50 nm.

- On a préparé une cathode par dépôt électrophorétique de nanoparticules de LiMn_2O_4
- 5 contenues dans la suspension décrite ci-dessus, sous la forme d'un film mince déposé sur les deux faces d'un deuxième substrat ; cette couche de cathode d'épaisseur de 1 μm a ensuite été traitée thermiquement à environ 600 °C.

- Ensuite on a empilé l'anode obtenue à l'exemple 1 et la cathode sur leurs faces d'électrolyte et maintient l'ensemble sous pression pendant 15 minutes à 500 °C ; on a
- 10 ainsi obtenu une batterie à ions de lithium qui a pu être chargée et déchargée en nombreux cycles.

REVENDEICATIONS

1. Anode pour batterie aux ions de lithium, comportant au moins un matériau d'anode et étant exempte de liant, ladite anode étant préchargée en ions lithium, caractérisée en ce que ledit matériau d'anode, déposé sur un substrat conducteur électronique apte à servir comme collecteur de courant anodique, est enrobé d'un revêtement de protection en contact avec ledit matériau d'anode, ledit revêtement de protection étant apte à protéger ce matériau d'anode de l'atmosphère ambiante.
2. Anode selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite anode est susceptible d'être fabriquée par une technique de dépôt par phase vapeur, notamment par une technique de dépôt physique par phase vapeur telle que la pulvérisation cathodique, et/ou par une technique de dépôt chimique par phase vapeur, possiblement assistée par plasma.
3. Anode selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite anode est susceptible d'être fabriquée par une technique de dépôt électrophorétique à partir d'une suspension de nanoparticules d'au moins un matériau d'anode.
4. Anode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit matériau d'anode est sélectionné dans le groupe formé par :
 - les nanotubes de carbone, le graphène, le graphite ;
 - le phosphate de fer lithié, de formule typique LiFePO_4 ;
 - les oxynitrures mixtes de silicium et étain, de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<y\leq 4$, $0<z\leq 3$, appelés aussi SiTON, et en particulier le $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$;
 - les oxynitrures-carbures de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<c<10$, $0<y<24$, $0<z<17$;
 - les nitrures de type Si_xN_y , en particulier avec $x=3$ et $y=4$; de type Sn_xN_y , en particulier avec $x=3$ et $y=4$; de type Zn_xN_y , en particulier avec $x=3$ et $y=2$; de type $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ avec $0\leq x\leq 0,5$ pour $\text{M}=\text{Co}$, $0\leq x\leq 0,6$ pour $\text{M}=\text{Ni}$, et $0\leq x\leq 0,3$ pour $\text{M}=\text{Cu}$; ou de type $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$ avec $0\leq x\leq 3$;
 - les oxydes SnO_2 , SnO , Li_2SnO_3 , SnSiO_3 , Li_xSiO_y ($x\geq 0$ et $2>y>0$), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiNb_2O_7 , Co_3O_4 , $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$ et TiO_2 ,
 - les oxydes composites TiNb_2O_7 comprenant entre 0% et 10% massique de carbone, de préférence le carbone étant choisi parmi le graphène et les nanotubes de carbone.

- 30 -

5. Anode selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, caractérisée en ce qu'elle est poreuse, de préférence mésoporeuse.
6. Anode selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit revêtement de protection comprend une première couche, en contact avec le matériau d'anode, déposée par la technique ALD (Atomic Layer Deposition) ou par voie chimique en solution CSD, qui présente une épaisseur inférieure à 10 nm, de préférence inférieure à 5 nm, et qui est encore plus préférentiellement comprise entre 1 nm et 3 nm.
7. Anode selon la revendication 6, caractérisée en ce que ladite première couche est un oxyde isolant électronique, de préférence sélectionné dans le groupe formé par la silice, l'alumine et la zircone.
8. Anode selon l'une des revendications 6 à 7, caractérisée en ce que ledit revêtement comprend une deuxième couche, déposée au-dessus de la première couche, qui est en matériau sélectionné dans le groupe formé par :
 - les phosphates tels le Li_3PO_4 , LiPO_3 , (le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$, le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$, le $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ & $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces composés; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{N} = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou $\text{Mo}, \text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces composés;
 - les borates tels que Li_3BO_3 , LiBO_2 , le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ;

- 31 -

- le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;
- les silicates tels que Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_6 , LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$;
 - 5 • les oxydes tels qu'un revêtement de Al_2O_3 , LiNbO_3 ;
 - les fluorures tels que AlF_3 , LaF_3 , CaF_2 , LiF , CeF_3 ;
 - les composés de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ avec $0 < x \leq 3$, M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisi parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$, avec X et Y des halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A, et $0 \leq z \leq 1$,
 - 15 • un mélange des différentes compositions contenues dans ledit groupe.
- 20
9. Anode selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que caractérisée en ce que ledit revêtement de protection comprend au moins un composé sélectionné dans le groupe formé par :
- les grenats, de préférence choisi parmi : le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Nb}_{1,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 2$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Ta ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
 - 25 ○ les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ connu sous le sigle LASP, le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$, le $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec
 - 30
 - 35

- 32 -

- 0 ≤ x ≤ 0,8 et 0 ≤ y ≤ 1,0 & 0 ≤ z ≤ 0,6 et M = Al, Ga ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec M = Al et/ou Y et Q = Si et/ou Se, 0 ≤ x ≤ 0,8 et 0 ≤ y ≤ 1 ; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec M = Al, Y, Ga ou un mélange des trois composés et Q = Si et/ou Se, 0 ≤ x ≤ 0,8 et 0 ≤ y ≤ 1 ; ou le
- 5 $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec 0 ≤ x ≤ 0,8 ; 0 ≤ y ≤ 1 ; 0 ≤ z ≤ 0,6 avec M = Al ou Y ou un mélange des deux composés et Q = Si et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec 0 ≤ x ≤ 0,25 ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec 0 ≤ x ≤ 0,25 ; ou $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, avec 0 ≤ x ≤ 1 et N = Cr, V, Ca, B, Mg, Bi et/ou Mo, M = Sc, Sn, Zr, Hf, Se ou Si, ou un mélange de ces composés ;
- 10 ○ les borates lithiés, de préférence choisis parmi : le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec M = Al ou Y et 0 ≤ x ≤ 1 ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec M = Al, Y, Ga ou un mélange des trois composés et 0 ≤ x ≤ 0,8 ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec 0 ≤ x ≤ 0,8 ; 0 ≤ y ≤ 1 et M = Al ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec M = Al, Y ou un mélange des deux composés et 0 ≤ x ≤ 0,8 ; le Li_3BO_3 , le LiBO_2 , le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$,
- 15 le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;
- les oxynitrures, de préférence choisis parmi $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ avec 0 < x < 4 ou $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ avec 0 < x < 3 ;
- les composés lithiés à base d'oxynitride de lithium et de phosphore (appelés LiPON) sous forme de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ avec x ~ 2,8 et 2y+3z ~ 7,8 et 0,16 ≤ z ≤ 0,4, et en
- 20 particulier le $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, mais également les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec 2x+3y+2z = 5 = w ou les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec 3,2 ≤ x ≤ 3,8, 0,13 ≤ y ≤ 0,4, 0 ≤ z ≤ 0,2, 2,9 ≤ w ≤ 3,3 ou les composés sous forme de $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ avec 5x+3y=5, 2u+3v+2w=5+t, 2,9 ≤ t ≤ 3,3, 0,84 ≤ x ≤ 0,94, 0,094 ≤ y ≤ 0,26, 3,2 ≤ u ≤ 3,8, 0,13 ≤ v ≤ 0,46, 0 ≤ w ≤ 0,2 ;
- 25 ○ les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore (appelés LiPON et LiBON) pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ;
- les composés lithiés à base d'oxynitride de lithium, de phosphore et de silicium
- 30 appelés LiSiPON, et en particulier le $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
- les oxynitrures de lithium de types LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB (ou B, P et S représentent respectivement le bore, le phosphore et le soufre) ;
- les oxydes lithiés, de préférence choisis parmi le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ou le $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ avec A = Sc, Y, Al, Ga et 1,4 ≤ x ≤ 2 ou le $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$ ou le $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$
- 35 avec 0 ≤ x ≤ 0,16 ;
- les silicates, de préférence choisis parmi $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , Li_2SiO_6 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$;

- 33 -

- 5 ○ les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ avec $0 < x \leq 3$, M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisis parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$, avec X et Y des halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A, et $0 \leq z \leq 1$,
- 10 ○ les composés $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ;
- 15 ○ les formulations à base de Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (où M = Ge, Ti, et/ou Hf, et où $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$), LiNbO_3 .
- 20 10. Procédé de fabrication d'une anode pour batterie aux ions lithium selon l'une des revendications 1 à 9, comprenant les étapes de :
- (a) Dépôt d'un matériau d'anode sur ledit substrat ;
- (b) Dépôt d'un revêtement de protection sur ledit matériau d'anode ;
- (c) Chargement dudit matériau d'anode en ions lithium par polarisation dans une solution contenant des cations de lithium.
- 25 11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le dépôt dudit matériau d'anode est effectué par une technique de dépôt par phase vapeur, notamment par une technique de dépôt physique par phase vapeur telle que la pulvérisation cathodique, et/ou par une technique de dépôt chimique par phase vapeur, possiblement assistée par plasma.
- 30 12. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le dépôt dudit matériau d'anode est effectué par électrophorèse à partir d'une suspension de nanoparticules d'au moins un matériau d'anode, ou par trempage.

- 34 -

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisée en ce ladite suspension comporte des nanoparticules d'au moins un matériau d'anode de diamètre primaire D_{50} inférieur ou égal à 50 nm.
14. Procédé selon la revendication 12, dans lequel ladite suspension comporte des agrégats de nanoparticules de matériau d'anode.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que ledit matériau d'anode est soumis à un séchage, ledit séchage ayant lieu entre la fin du dépôt par électrophorèse et le début du dépôt du revêtement de protection.
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit matériau d'anode est soumis après séchage à un recuit, possiblement précédé et/ou accompagné d'un pressage.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, caractérisée en ce que ledit matériau d'anode est sélectionné dans le groupe formé par :
 - les nanotubes de carbone, le graphène, le graphite ;
 - le phosphate de fer lithié, de formule typique LiFePO_4 ;
 - les oxynitrides mixtes de silicium et étain, de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<y\leq 4$, $0<z\leq 3$, appelés aussi SiTON, et en particulier le $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$;
 - les oxynitrides-carbures de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<c\leq 10$, $0<y\leq 24$, $0<z\leq 17$;
 - les nitrures de type Si_xN_y , en particulier avec $x=3$ et $y=4$; de type Sn_xN_y , en particulier avec $x=3$ et $y=4$; de type Zn_xN_y , en particulier avec $x=3$ et $y=2$; de type $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ avec $0\leq x\leq 0,5$ pour $\text{M}=\text{Co}$, $0\leq x\leq 0,6$ pour $\text{M}=\text{Ni}$, et $0\leq x\leq 0,3$ pour $\text{M}=\text{Cu}$; ou de type $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$ avec $0\leq x\leq 3$;
 - les oxydes SnO_2 , SnO , Li_2SnO_3 , SnSiO_3 , Li_xSiO_y ($x\geq 0$ et $2>y>0$), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiNb_2O_7 , Co_3O_4 , $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$ et TiO_2 ,
 - les oxydes composites TiNb_2O_7 comprenant entre 0% et 10% massique de carbone, de préférence le carbone étant choisi parmi le graphène et les nanotubes de carbone.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 17, dans lequel le dépôt du revêtement protecteur comprend le dépôt par ALD ou le dépôt par voie chimique en solution d'une couche d'un matériau électroniquement isolant, de préférence sélectionné parmi l'alumine, la silice ou la zircone, ou d'un électrolyte solide conducteur d'ions de lithium, de préférence Li_3PO_4 , ledit revêtement protecteur

- 35 -

présentant une épaisseur comprise entre 1 nm et 5 nm, et de préférence entre 2 nm et 4 nm.

- 5 19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel après le dépôt par ALD ou le dépôt par voie chimique en solution d'une couche d'un matériau électroniquement isolant ou d'un électrolyte solide, on procède au dépôt d'une couche mince d'au moins un électrolyte solide par trempage ou par électrophorèse à partir d'une suspension comportant des nanoparticules monodisperses d'au moins un matériau d'électrolyte solide.
- 10 20. Batterie aux ions de lithium, comportant une anode selon l'une des revendications 1 à 9, ou comportant une anode susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 19, et comportant par ailleurs un électrolyte en contact avec ladite anode, et une cathode en contact avec ledit électrolyte.
- 15 21. Batterie selon la revendication 20, caractérisée en ce que ledit électrolyte est conducteur d'ions de lithium et est sélectionné dans le groupe formé par :
- les électrolytes entièrement solides déposés par phase vapeur,
 - les électrolytes entièrement solides déposés par électrophorèse,
 - 20 - les électrolytes formés par un séparateur imprégné par un électrolyte liquide, typiquement à base de solvant aprotique comprenant un sel de lithium ou de liquide ionique contenant un ou des sels de lithium ou un mélange des deux,
 - les électrolytes poreux, de préférence mésoporeux imprégnés d'un électrolyte liquide, typiquement à base de solvant aprotique comprenant un sel de lithium ou
 - 25 de liquide ionique contenant un ou des sels de lithium ou un mélange des deux,
 - les électrolytes comprenant un polymère imprégné d'un électrolyte liquide et/ou d'un sel de lithium,
 - les électrolytes formée par un matériau d'électrolyte solide conducteur des ions lithium, et de préférence un oxyde, sulfure ou phosphate.
- 30 22. Batterie selon la revendication 20 ou 21, caractérisée en ce que ladite cathode est une cathode entièrement solide ou une cathode poreuse, de préférence mésoporeuse.