



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2019/05/06
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2019/11/14
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2020/10/28
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2019/051032
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2019/215410
(30) Priorité/Priority: 2018/05/07 (FR1853923)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 10/052* (2010.01),
H01G 11/56 (2013.01), *H01M 10/0525* (2010.01),
H01M 10/056 (2010.01), *H01M 10/0585* (2010.01)
(71) Demandeur/Applicant:
I-TEN, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
GABEN, FABIEN, FR;
FAURE, ANNE-CHARLOTTE, FR
(74) Agent: FASKEN MARTINEAU DUMOULIN LLP

(54) Titre : ELECTROLYTE SOLIDE POUR DISPOSITIFS ELECTROCHIMIQUES
(54) Title: SOLID ELECTROLYTE FOR ELECTROCHEMICAL DEVICES

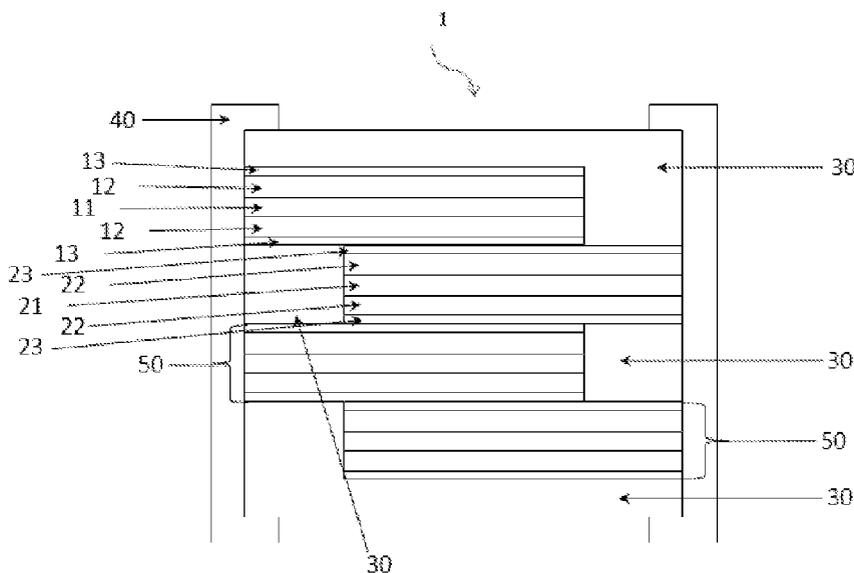


Figure 1

(57) **Abrégé/Abstract:**

Procédé de fabrication d'un électrolyte solide pour batterie à ions de lithium ou supercondensateur, déposé sur une électrode, comprenant les étapes de : a. approvisionnement d'un substrat conducteur, préalablement recouvert d'une couche d'un matériau pouvant servir comme électrode (« couche d'électrode »); b. dépôt sur ladite couche d'électrode d'une couche d'électrolyte, de préférence par électrophorèse ou par dip-coating, à partir d'une suspension de particules cœur-écorce comprenant comme cœur, une particule d'un matériau pouvant servir comme électrolyte ou d'isolant électrique, sur laquelle se trouve greffée une écorce comprenant du PEO; c. séchage de la couche d'électrolyte ainsi obtenue, de préférence sous un flux d'air; d. optionnellement, densification de ladite couche d'électrolyte par compression mécanique et/ou traitement thermique.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
14 novembre 2019 (14.11.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/215410 A1

(51) Classification internationale des brevets :

H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)*H01G 11/56* (2013.01) *H01M 10/0525* (2010.01)*H01M 10/056* (2010.01)(71) **Déposant** : I-TEN [FR/FR] ; 12 chemin du Jubin, 69570 DARDILLY (FR).(72) **Inventeurs** : **GABEN, Fabien** ; 5 montée du Clair, 69570 DARDILLY (FR). **FAURE, Anne-Charlotte** ; 30 rue Léon Fabre, 69100 VILLEURBANNE (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/051032

(22) Date de dépôt international :

06 mai 2019 (06.05.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1853923

07 mai 2018 (07.05.2018)

FR

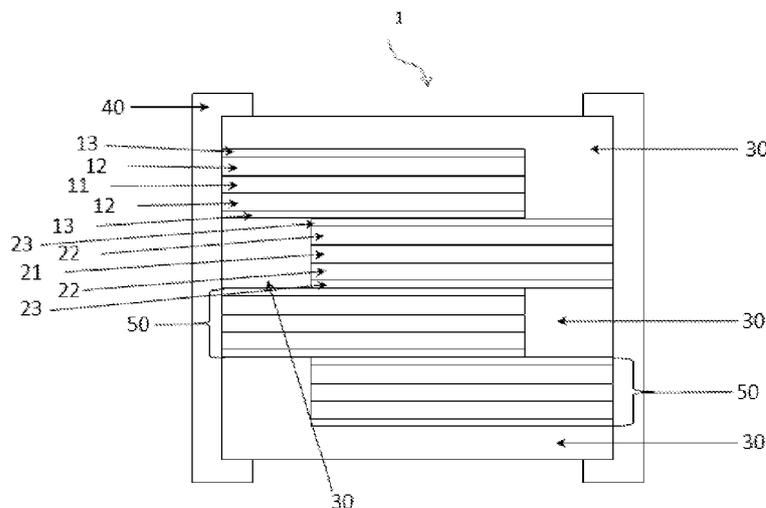
(74) **Mandataire** : **SCHMIDT, Martin** ; IXAS CONSEIL, 15 rue Emile Zola, 69002 LYON (FR).(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,(54) **Title**: SOLID ELECTROLYTE FOR ELECTROCHEMICAL DEVICES(54) **Titre** : ELECTROLYTE SOLIDE POUR DISPOSITIFS ELECTROCHIMIQUES

Figure 1

(57) **Abstract**: A method for manufacturing a solid electrolyte for a lithium-ion battery or a supercapacitor, deposited onto an electrode, comprising the following steps: a. providing a conductive substrate, previously covered with a layer of a material that can be used as an electrode ("electrode layer"); b. depositing an electrolyte layer onto said electrode layer, preferably by electrophoresis or by dip-coating, from a suspension of core-shell particles comprising, as a core, a particle of a material that can be used as an electrolyte or an electric isolator, on which a shell comprising PEO is grafted; c. drying the electrolyte layer that is thus obtained, preferably in an airflow; d. optionally densifying said electrolyte layer by mechanical compression and/or heat treatment.



WO 2019/215410 A1

WO 2019/215410 A1 

PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'un électrolyte solide pour batterie à ions de lithium ou supercondensateur, déposé sur une électrode, comprenant les étapes de : a. approvisionnement d'un substrat conducteur, préalablement recouvert d'une couche d'un matériau pouvant servir comme électrode (« couche d'électrode »); b. dépôt sur ladite couche d'électrode d'une couche d'électrolyte, de préférence par électrophorèse ou par dip-coating, à partir d'une suspension de particules cœur-écorce comprenant comme cœur, une particule d'un matériau pouvant servir comme électrolyte ou d'isolant électrique, sur laquelle se trouve greffée une écorce comprenant du PEO; c. séchage de la couche d'électrolyte ainsi obtenue, de préférence sous un flux d'air; d. optionnellement, densification de ladite couche d'électrolyte par compression mécanique et/ou traitement thermique.

ELECTROLYTE SOLIDE POUR DISPOSITIFS ELECTROCHIMIQUES

Domaine technique de l'invention

L'invention concerne le domaine de l'électrochimie, et plus particulièrement les batteries
5 aux ions de lithium entièrement solides. Elle concerne plus précisément les électrolytes
solides et plus particulièrement les électrolytes en couches minces utilisables dans ces
systèmes électrochimiques.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un tel électrolyte, de
préférence en couche mince, qui met en œuvre des nanoparticules de matériaux
10 d'électrolyte solide, de préférence de phosphate lithié sur lesquelles des molécules de
PEO ont été greffées, et les électrolytes ainsi obtenus. L'invention concerne également un
procédé de fabrication d'un dispositif électrochimique comprenant au moins un de ces
électrolytes, et les dispositifs ainsi obtenus.

15 État de la technique

Une batterie à ions de lithium est un composant électrochimique qui permet de stocker de
l'énergie électrique. De manière générale, elle est composée d'une ou plusieurs cellules
élémentaires, et chaque cellule comprend deux électrodes à polarité opposée et un
électrolyte. Divers types d'électrolytes peuvent être employés dans des batteries
20 secondaires à ions de lithium. Une cellule peut comprendre deux électrodes séparées par
une membrane poreuse polymérique (appelés aussi « séparateur ») imprégnée d'un
électrolyte liquide contenant un sel de lithium.

A titre d'exemple, la demande de brevet JP 2002-042792 décrit un procédé de dépôt par
électrophorèse d'un électrolyte solide sur une électrode d'une batterie. Les électrolytes
25 décrits sont essentiellement des membranes polymériques tels que l'oxyde de
polyéthylène, le polyacrylonitrile, le poly(fluorure de vinylidène) dont les pores sont
imprégnés par un sel de lithium tel que le LiPF_6 . Selon l'enseignement de ce document la
taille des particules déposées par électrophorèse doit être inférieure de préférence à 1
 μm , et la couche formée a de préférence une épaisseur inférieure à 10 μm . Dans un tel
30 système, l'électrolyte liquide migre à la fois dans les porosités contenues dans la
membrane et vers les électrodes, et assure ainsi la conduction ionique entre les
électrodes.

Dans le but de réaliser des batteries de forte puissance et de réduire la résistance au
transport des ions de lithium entre les deux électrodes, on a cherché à augmenter la
35 porosité de la membrane polymérique. Cependant l'accroissement de la porosité des
matrices polymériques facilite la précipitation de dendrites de lithium métallique dans les
pores de la membrane polymérique pendant les cycles de charge et de décharge de la

batterie. Ces dendrites sont à l'origine de courts-circuits internes au sein de la cellule pouvant induire un risque d'emballement thermique de la batterie.

On sait que ces membranes polymériques imprégnées d'un électrolyte liquide présentent une plus faible conductivité ionique que l'électrolyte liquide utilisé. On peut chercher à
5 compenser cet effet en diminuant l'épaisseur des membranes. Cependant, ces membranes polymériques sont mécaniquement fragiles et peuvent voir leurs propriétés d'isolation électrique altérées sous l'effet de forts champs électriques comme c'est le cas dans les batteries chargées avec des films d'électrolytes de très fine épaisseur, ou sous l'effet de sollicitations mécaniques et surtout vibratoires. Ces membranes polymériques
10 ont tendance à se briser lors des cycles de charge et de décharge, provoquant le détachement de particules d'anode et de cathode ; cela peut provoquer un court-circuit entre les deux électrodes positive et négative, pouvant conduire au claquage diélectrique. Ce risque est d'ailleurs accentué dans des batteries utilisant des électrodes poreuses.

Pour améliorer la résistance mécanique, Ohara a proposé, notamment dans les
15 documents EP 1 049 188 A1 et EP 1 424 743 B1, d'utiliser des électrolytes composés d'une membrane polymérique contenant des particules vitrocéramiques conductrices des ions de lithium.

Par ailleurs, il est connu de Maunel et al. (Polymer 47 (2006) p.5952-5964) que l'ajout de charges céramiques dans la matrice polymère permet d'améliorer les propriétés
20 morphologiques et électrochimiques des électrolytes polymériques ; ces charges céramiques peuvent être actives (tels que Li_2N , LiAl_2O_3), dans quel cas elles participent au processus de transport des ions de lithium, ou être passives (tels que Al_2O_3 , SiO_2 , MgO), dans quel cas elles ne participent pas au processus de transport des ions de lithium. La taille des particules et les caractéristiques des charges céramiques influent sur
25 les propriétés électrochimiques des électrolytes, voir Zhang et al., « *Flexible and ion-conducting membrane electrolytes for solid-state lithium batteries : Dispersions of garnet nanoparticles in insulating POE* » , NanoEnergy, 28 (2016) p.447-454. Toutefois, ces membranes sont relativement fragiles et se brisent facilement sous l'effet de contraintes mécaniques induites lors de l'assemblage des batteries.

30 L'un des systèmes électrolytiques les plus étudiés est celui constitué par du poly(oxyde d'éthylène) (« poly(ethylene oxide) » en anglais, abrégé ci-après PEO) dans lequel est dissout un sel de lithium. Le PEO seul n'est pas un très bon conducteur des ions de lithium, mais l'intégration d'électrolytes liquides dans la matrice polymérique favorise la
35 formation d'une phase de PEO amorphe, qui conduit mieux les ions de lithium.

On sait que l'ajout de liquides ioniques dans une matrice PEO imprégnée de sels de lithium présente des inconvénients. Le premier inconvénient est qu'il dégrade le nombre de transport de l'électrolyte : seuls les électrolytes solides sans sels de lithium ni liquides

ioniques (tels que des phosphates lithiés) présentent un nombre de transport égal à 1. Le deuxième inconvénient est que la stabilité chimique du PEO à haut potentiel est moins bonne quand la matrice PEO est imprégnée de sels de lithium et/ou de liquides ioniques que quand elle contient des nanoparticules d'électrolyte solide (voir la publication de Zhang citée ci-dessus). Dans ces électrolytes, la conduction est essentiellement assurée par les nanoparticules ; les phases amorphes du PEO favorisent le transfert des ions lithium aux interfaces, d'une part entre les particules et d'autre part entre les particules et les électrodes.

10 Le dépôt de PEO chargé de nanoparticules d'électrolyte solide, que ce dernier soit imprégné d'un électrolyte liquide ou non, se fait typiquement par enduction. L'ajout de nanoparticules d'électrolyte solide augmente cependant la viscosité de la suspension de l'électrolyte employée pour l'enduction. Une trop forte viscosité ne permet plus de réaliser une couche mince par les techniques conventionnelles d'enduction. Par ailleurs, ces électrolytes restent généralement épais, ce qui contribue à augmenter leur résistance électrique. Et finalement, les nanoparticules dans ces électrolytes risquent de se trouver sous forme d'agglomérats, ce qui limite leurs surfaces de contact avec le PEO et nuit donc à leur efficacité et empêche d'obtenir des films minces de bonne qualité. On constate en effet que tous les électrolytes décrits dans la littérature présentent une teneur en particules inférieure à 30% en volume.

La présente invention vise à remédier au moins en partie à ces inconvénients de l'art antérieur.

25 Le problème que la présente invention cherche à résoudre est de proposer des électrolytes qui soient sûrs, utilisables en couche mince, qui présentent une conductivité ionique élevée et un nombre de transport proche de 1, une structure mécanique stable et une durée de vie importante.

30 Un autre problème que la présente invention cherche à résoudre est de fournir un procédé de fabrication d'un tel électrolyte qui soit simple, sûr, rapide, facile à mettre en œuvre, facile à industrialiser et peu coûteux.

Un autre objectif de l'invention est de proposer des électrolytes pour des batteries capables de fonctionner de manière fiable et sans risque d'incendie.

35 Un autre objectif de l'invention est de fournir une batterie de structure rigide ayant une forte densité de puissance capable de résister mécaniquement aux chocs et aux vibrations.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé de fabrication d'un dispositif électronique, électrique ou électrotechnique tel qu'une batterie, un condensateur, un supercondensateur, une cellule photovoltaïque comprenant un électrolyte selon l'invention.

- 5 Un autre objectif de l'invention est de proposer des dispositifs tels que des batteries, des cellules de batteries à ions de lithium, des condensateurs, des supercondensateurs, des cellules photovoltaïques présentant une fiabilité accrue, possédant une durée de vie élevée et pouvant être encapsulés par des revêtements déposés par la technique du dépôt de couches atomiques (ALD, Atomic Layer Deposition), à température élevée et
10 sous pression réduite .

Objets de l'invention

- Selon l'invention le problème est résolu par l'utilisation d'au moins un électrolyte qui présente une structure composite homogène comprenant un ratio volumique d'électrolyte
15 solide / PEO supérieur à 35%, de préférence supérieur à 50%, de préférence supérieure à 60 %, et encore plus préférentiellement supérieur à 70% volumique. La forte teneur en électrolyte solide alliée à sa dispersion homogène confère à cette structure une bonne tenue mécanique. Un second objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un électrolyte, de préférence solide, de préférence en couche mince, pour batterie à ions de
20 lithium ou supercondensateur, déposé sur une électrode, comprenant les étapes de :
- a. approvisionnement d'un substrat conducteur, préalablement recouvert d'une couche d'un matériau pouvant servir comme électrode (« couche d'électrode »),
 - b. dépôt sur ladite couche d'électrode d'une couche d'électrolyte, de préférence
25 par électrophorèse ou par dip-coating, à partir d'une suspension de particules cœur-écorce comprenant comme cœur, une particule d'un matériau pouvant servir comme électrolyte et/ou d'isolant électronique, sur laquelle se trouve greffée une écorce comprenant du PEO ;
 - c. Séchage de la couche d'électrolyte ainsi obtenue, de préférence sous un flux
30 d'air ;
 - d. optionnellement, densification de ladite couche d'électrolyte par compression mécanique et/ou traitement thermique.

Avantageusement, l'électrolyte selon l'invention peut être obtenu à partir du dépôt sur
35 ladite couche d'électrode d'une couche d'électrolyte, de préférence par électrophorèse ou par dip-coating, à partir d'une suspension comprenant de particules cœur-écorce

comprenant comme cœur, une particule d'un matériau pouvant servir comme électrolyte, sur laquelle se trouve greffée une écorce comprenant du PEO, et/ou comprenant de particules cœur-écorce comprenant comme cœur, une particule d'un matériau pouvant servir comme isolant électronique, sur laquelle se trouve greffée une écorce comprenant du PEO.

De préférence, la taille moyenne D_{50} des particules primaires cœur est inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 50 nm et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 30 nm. Avantageusement, les particules primaires cœur sont obtenues par synthèse hydrothermale ou solvothermale.

Avantageusement, l'épaisseur de l'écorce des particules cœur-écorce est comprise entre 1 nm et 100 nm.

Avantageusement, la couche d'électrolyte obtenue à l'étape c) ou d) a une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence d'environ 6 μm et encore plus préférentiellement d'environ 3 μm .

Avantageusement, le PEO présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 7000 g/mol, de préférence d'environ 5000 g/mol.

Avantageusement, l'extrait sec de la suspension de particules cœur-écorce utilisée à l'étape b) est inférieur à 30% massique.

Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour la fabrication d'électrolytes, de préférence solide, de préférence en couche mince, dans des dispositifs électroniques, électriques ou électrotechniques, et de préférence dans des dispositifs sélectionnés dans le groupe formé par : les batteries, les condensateurs, les supercondensateurs, les capacités, les résistances, les inductances, les transistors.

Un autre objet de l'invention est un électrolyte susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention, de préférence un électrolyte solide, de préférence un électrolyte en couche mince.

Avantageusement, l'électrolyte selon l'invention, de préférence en couche mince, comprenant un électrolyte solide et du PEO, présente un rapport volumique électrolyte solide / PEO supérieur à 35%, de préférence supérieur à 50%, de préférence supérieur à 60 %, et encore plus préférentiellement supérieur à 70%.

Avantageusement, l'électrolyte selon l'invention, de préférence en couche mince, présente une porosité inférieure à 20 %, de préférence inférieure à 15 %, encore plus préférentiellement inférieure à 10 %.

Un autre objet de l'invention est un dispositif électrochimique comprenant au moins un électrolyte, de préférence un électrolyte solide, de préférence un électrolyte en couche

mince, selon l'invention, de préférence une batterie à ions de lithium ou un supercondensateur.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une batterie à ions de lithium mettant en œuvre le procédé selon l'invention, et comprenant les étapes de :

- 5 i. Approvisionnement d'au moins deux substrats conducteurs pouvant servir comme collecteurs de courant de la batterie, préalablement recouvert d'une couche d'un matériau pouvant servir comme anode et respectivement comme cathode (« couche d'anode » **12** respectivement « couche de cathode » **22**), et étant recouverts sur au moins une partie d'au moins une de leurs faces d'une couche de cathode, respectivement d'anode,
- 10 ii. Approvisionnement d'une suspension colloïdale comprenant des nanoparticules cœur-écorce comprenant comme cœur, une particule d'un matériau pouvant servir comme électrolyte et/ou d'isolant électronique, sur laquelle se trouve greffée une écorce comprenant du PEO,
- 15 iii. Dépôt d'une couche d'électrolyte, de préférence par électrophorèse ou par dip-coating, à partir d'une suspension de particules cœur-écorce obtenue à l'étape ii), sur la couche de cathode, et/ou d'anode obtenue à l'étape i), pour obtenir une première et/ou une deuxième structure intermédiaire,
- 20 iv. Séchage de la couche ainsi obtenue à l'étape iii), de préférence sous un flux d'air,
- 25 v. Réalisation d'un empilement à partir de ladite première et/ou deuxième structure intermédiaire pour obtenir un empilement de type « substrat / anode / électrolyte / cathode / substrat »:
 - soit en déposant une couche d'anode **12** sur ladite première structure intermédiaire,
 - soit en déposant une couche de cathode **22** sur ladite deuxième structure intermédiaire,
 - soit en superposant ladite première structure intermédiaire et ladite deuxième structure intermédiaire de manière à ce que les deux
- 30 vi. Densification de l'empilement obtenu à l'étape précédente par compression mécanique et/ou traitement thermique de l'empilement conduisant à l'obtention d'une cellule, de préférence une batterie.

35 Lorsque la batterie obtenue à l'étape vi) comprend au moins une couche de cathode poreuse **22** et/ou au moins une couche d'anode poreuse **12**, de préférence mésoporeuse, le procédé de fabrication d'une batterie à ions de lithium selon l'invention, comprend une

étape d'imprégnation de la batterie obtenue à l'étape vi) par une phase porteuse d'ions de lithium conduisant à l'obtention d'une batterie imprégnée.

L'ordre des étapes i) et ii) n'a pas d'importance.

- 5 Avantageusement, ledit matériau pouvant servir comme isolant électronique est de préférence choisi parmi l' Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 .

Avantageusement, la cathode est une électrode dense

- 10 ou une électrode dense revêtue par ALD ou par voie chimique en solution (CSD) d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,

ou une électrode poreuse,

ou une électrode poreuse revêtue par ALD ou par voie chimique en solution (CSD) d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,

- 15 ou, de préférence, une électrode mésoporeuse,

ou une électrode mésoporeuse revêtue par ALD ou par voie chimique en solution (CSD) d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,

et/ou dans lequel l'anode est une électrode dense

- 20 ou une électrode dense revêtue par ALD ou par voie chimique en solution (CSD) d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,

ou une électrode poreuse,

- 25 ou une électrode poreuse revêtue par ALD ou par voie chimique en solution (CSD) d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,

ou, de préférence, une électrode mésoporeuse,

- 30 ou une électrode mésoporeuse revêtue par ALD ou par voie chimique en solution (CSD) d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique. Ces couches peuvent être déposées par voie chimique en solution, connue sous le sigle CSD de l'anglais « Chemical Solution Deposition ».

Avantageusement, après l'étape vi) ou après l'étape d'imprégnation :

- on dépose successivement, de manière alternée, sur la batterie :

- au moins une première couche de parylène et/ou de polyimide sur ladite batterie,
 - au moins une deuxième couche composée d'une matière électriquement isolante par dépôt de couche atomique ALD (Atomic Layer Deposition) sur ladite première couche de parylène et/ou de polyimide,
 - et sur la succession alternée d'au moins une première et d'au moins une deuxième couche est déposée une couche permettant de protéger la batterie contre l'endommagement mécanique de la batterie, de préférence en silicone, en résine époxy ou en parylène, ou en polyimide formant ainsi, un système d'encapsulation de la batterie,
- on découpe selon deux plans de coupe, la batterie ainsi encapsulée pour mettre à nue sur chacun des plans de coupes des connexions anodiques et cathodiques de la batterie, de sorte que le système d'encapsulation revêt quatre des six faces de ladite batterie, de préférence de manière continue,
- on dépose successivement, sur et autour, de ces connexions anodiques et cathodiques :
- une première couche électriquement conductrice, optionnelle, de préférence déposée par ALD,
 - une seconde couche à base de résine époxy chargée à l'argent, déposée sur la première couche électriquement conductrice, et
 - une troisième couche à base de nickel, déposée sur la deuxième couche, et
 - une quatrième couche à base d'étain ou de cuivre, déposée sur la troisième couche.
- Avantageusement et de manière alternative, après l'étape vi) ou après l'étape d'imprégnation : on dépose successivement, de manière alternée, sur la batterie, un système d'encapsulation formé par une succession de couches, à savoir une séquence, de préférence de z séquences, comprenant :
- une première couche de recouvrement, de préférence choisi parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide et/ou un mélange de ceux-ci, déposée sur l'empilement assemblé,
 - une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de

couches atomiques sur ladite première couche de recouvrement,

- cette séquence pouvant être répétée z fois avec $z \geq 1$,
- 5 - on dépose une dernière couche de recouvrement sur cette succession de couches d'un matériau choisi parmi la résine époxy, le polyéthylène naphtalate (PEN), le polyimide, le polyamide, le polyuréthane, le silicone, la silice sol-gel ou la silice organique,
- 10 - on découpe selon deux plans de coupe, la batterie ainsi encapsulée pour mettre à nue sur chacun des plans de coupes des connexions anodiques et cathodiques de ladite batterie, de sorte que le système d'encapsulation revêt quatre des six faces de ladite batterie, de préférence de manière continue,
- 15 - optionnellement, on imprègne la batterie encapsulée ainsi découpée d'une phase porteuse d'ions de lithium, notamment lorsque cette batterie comprend au moins une électrode poreuse,
- 15 - on dépose successivement, sur et autour, de ces connexions anodiques et cathodiques :
- une première couche d'un matériau chargé en graphite, de préférence en résine époxy chargée de graphite,
 - une deuxième couche comprenant du cuivre métallique
- 20 obtenue à partir d'une encre chargée en nanoparticules de cuivre déposée sur la première couche,
- on traite thermiquement les couches obtenues, de préférence par lampe flash infra-rouge, de manière à obtenir un recouvrement des connexions cathodique et anodique par une couche de cuivre métallique,
- 25 - éventuellement, on dépose successivement, sur et autour, de cette couche de cuivre métallique :
- une première couche d'un alliage étain-zinc déposé, de préférence par trempage dans un bain d'étain-zinc en fusion, afin d'assurer l'étanchéité de la batterie à moindre coût, et
 - une deuxième couche à base d'étain pur déposée par électrodéposition ou une deuxième couche comprenant un alliage à base d'argent, de palladium et de cuivre déposée
- 30 sur cette première couche d'un alliage étain-zinc.
- 35

De préférence, les connexions anodiques et cathodiques se trouvent sur les côtés opposés de l'empilement.

Un autre objet de l'invention est une batterie à ions de lithium susceptible d'être obtenue par ce procédé. Un autre objet de l'invention est une batterie à ions de lithium comprenant un électrolyte selon l'invention.

5 Brève description des figures

La figure 1 représente de manière schématique, une vue de face avec arrachement d'une batterie comprenant un électrolyte selon l'invention et faisant apparaître la structure de la batterie comprenant, à titre illustratif, un assemblage de cellules élémentaires recouvert par un système d'encapsulation et des terminaisons.

10 Liste des repères utilisés sur les figures :

[Table 1]

1	Batterie	22	Couche d'un matériau actif de cathode
11	Couche d'un substrat servant de collecteur de courant	23	Couche d'un matériau d'électrolyte selon l'invention
12	Couche d'un matériau actif d'anode	30	Système d'encapsulation
13	Couche d'un matériau d'électrolyte selon l'invention	40	Terminaison
21	Couche d'un substrat servant de collecteur de courant	50	Connexions anodiques et/ou cathodiques

15

Description de l'invention

Dans le cadre du présent document, la taille d'une particule est définie par sa plus grande dimension. Par « nanoparticule », on entend toute particule ou objet de taille nanométrique D_{50} présentant au moins une de ses dimensions inférieure ou égale à 100 nm.

20

Dans le cadre du présent document, un matériau ou une couche isolante électroniquement, de préférence une couche isolante électroniquement et conductrice ionique est un matériau ou une couche dont la résistivité électrique (résistance au passage des électrons) est supérieure à $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Par « couche mince » on entend tout film d'épaisseur inférieure à 10 μm .

25

Par matériaux « mésoporeux », on entend tout solide qui présente au sein de sa structure des pores dits « mésopores » possédant une taille intermédiaire entre celle des micropores (largeur inférieure à 2 nm) et celle des macropores (largeur supérieure à 50

nm), à savoir une taille comprise entre 2 nm et 50 nm. Cette terminologie correspond à celle adoptée par IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), qui fait référence pour l'homme du métier. On n'utilise donc ici pas le terme « nanopore », même si les mésopores telles que définies ci-dessus présentent des dimensions nanométriques au sens de la définition des nanoparticules, sachant les pores de taille inférieure à celle des mésopores sont appelées par l'homme du métier des « micropores ».

Une présentation des concepts de porosité (et de la terminologie qui vient d'être exposée ci-dessus) est donnée dans l'article « *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux* » par F. Rouquerol et al. paru dans la collection « *Techniques de l'Ingénieur* », traité Analyse et Caractérisation, fascicule P 1050 ; cet article décrit également les techniques de caractérisation de la porosité, notamment la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller).

Au sens de la présente invention, on entend par « couche mésoporeuse » une couche qui présente des mésopores.

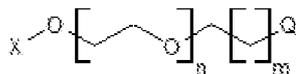
Pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention on approvisionne des nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique, de préférence sous la forme d'une suspension dans une phase liquide. Les nanoparticules d'électrolyte peuvent être élaborées par nanobroyage/dispersion d'une poudre d'électrolyte solide (ou d'isolant électronique) ou par synthèse hydrothermale ou par synthèse solvothermale ou par précipitation. De préférence, on choisira une méthode permettant d'obtenir des nanoparticules primaires de taille très homogène (monodisperse). On préfère la voie solvothermale, par exemple hydrothermale, qui conduit à des nanoparticules présentant une taille très homogène, une bonne cristallinité et pureté, alors que le nanobroyage tend à détériorer les nanoparticules solides. La synthèse de nanoparticules par précipitation permet aussi d'obtenir des nanoparticules primaires de taille très homogène, de bonne cristallinité et pureté.

1. Fonctionnalisation des nanoparticules de matériau pouvant servir d'électrolyte ou d'isolant électronique par du PEO

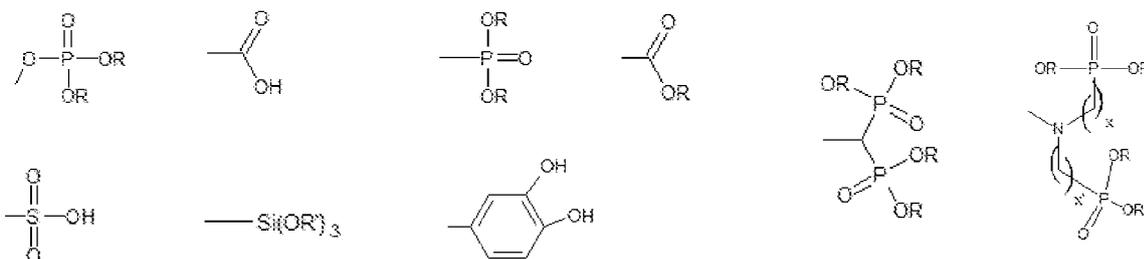
Les nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique peuvent ensuite être fonctionnalisées avec des molécules organiques dans une phase liquide, selon des méthodes connues de l'homme du métier. La fonctionnalisation consiste à greffer à la surface des nanoparticules une molécule présentant une structure du type Q- Z dans laquelle Q est une fonction assurant l'accrochage de la molécule à la surface, et Z est un groupement PEO.

Comme groupe Q, une fonction complexante des cations de surface des nanoparticules peut être utilisée telle que la fonction phosphate ou phosphonate.

De manière préférée, les nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique sont fonctionnalisées par un dérivé de PEO de type

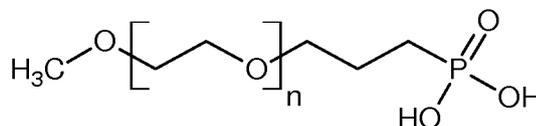


- où X représente une chaîne alkyle ou un atome d'hydrogène,
 5 n est compris en 40 et 10 000 (de préférence entre 50 et 200),
 m est compris entre 0 et 10, et
 Q' est un mode de réalisation de Q et représente un groupement sélectionné dans le groupe formé par :



- et où R représente une chaîne alkyle ou un atome d'hydrogène, R' représente un
 10 groupement méthyl ou un groupement éthyl, x est compris entre 1 et 5, et x' est compris entre 1 et 5.

De manière plus préférée, les nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique sont fonctionnalisées par du methoxy-PEO-phosphonate



- 15 où n est compris entre 40 et 10 000 et de préférence entre 50 et 200.

- Selon un mode de réalisation avantageux, on ajoute une solution de Q-Z (ou Q'-Z, le cas échéant) à une suspension colloïdale de nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant
 20 électronique de manière à obtenir un rapport molaire entre Q (qui comprend ici Q') et l'ensemble des cations présent dans les nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique (abrégé ici « NP-E ») compris entre 1 et 0,01, de préférence entre 0,1 et 0,02. Au-delà d'un rapport molaire Q/NP-E de 1, la fonctionnalisation des nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique par la molécule Q-Z risque d'induire un
 25 encombrement stérique tel que les particules d'électrolyte ne peuvent pas être

complètement fonctionnalisées ; cela dépend aussi de la taille de particules. Pour un rapport molaire Q/NP-E inférieur à 0,01, la molécule Q-Z risque de ne pas être en quantité suffisante pour assurer une conductivité suffisante des ions de lithium ; cela dépend aussi de la taille de particules. L'utilisation d'une quantité de Q-Z supérieure lors de la

5 fonctionnalisation entraînerait une consommation inutile de Q-Z.

Avantageusement, le matériau pouvant servir d'isolant électronique est de préférence choisi parmi l' Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , et/ou un matériau sélectionné dans le groupe formé par les matériaux d'électrolyte ci-après.

Avantageusement, les nanoparticules d'électrolyte sont choisis parmi :

- 10
- 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
 - 15
 - (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, As, V, Nb, In, Ta ;
 - 20
 - sachant que : d est compris entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 9, et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 ; x est être compris entre 2,6 et 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) et z est compris entre 2,9 et 3,1;
 - 25
 - les grenats, de préférence choisi parmi : les oxydes de type LLZO, 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 M = 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 M = 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 M = Al, Ga ou Ta ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
 - 30
 - les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ appelés « LASP » ; le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$; 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 M=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 M = 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 M= 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 M = 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 $0 \leq x \leq 1$
 - 35

- appelés « LATP » ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LAGP » ; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces 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 $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M}^3 = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces composés ;
- les borates lithiés, de préférence choisis 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 $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ 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 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 $0 < x < 3$;
 - 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 $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,84 \leq x \leq 0,94$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,13 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$;
 - les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore, appelés respectivement « 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 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 oxynitrures de lithium de type LiBSO tels que $(1-x)\text{LiBO}_2 - x\text{Li}_2\text{SO}_4$ avec $0,4 \leq x \leq 0,8$;

- 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);
- 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 ,
5 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 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
10 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
15 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 $0 \leq z \leq 1$,
- les composés $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$;
- les formulations à base de Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$,
20 $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (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 $0 \leq y \leq 1$).

De manière surprenante des couches d'électrolyte obtenues à partir de nanoparticules d'électrolyte fonctionnalisées par du PEO dont les nanoparticules d'électrolyte sont
25 choisis parmi :

- 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,
30 Ti, La ; et où
 - (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 avantagement l'anion silicate ou zirconate, sachant que tout ou partie des éléments T d'un degré d'oxydation +IV peuvent être
35 remplacés par des atomes d'un degré d'oxydation +III ou +V, tels que Al, Fe, As, V, Nb, In, Ta ;

- sachant que : d est compris entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 9, et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 ; x est être compris entre 2,6 et 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) et z est compris entre 2,9 et 3,1;
- 5
- les grenats, de préférence choisi parmi : les oxydes de type LLZO, 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 ; et
- 10
- les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ appelés « 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 $0 \leq x \leq 1$ appelés « LATP » ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LAGP » ; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}$, 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 $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M}^3 = \text{Cr}$, 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
- présentent une conductivité élevée.
- 30
- Une suspension colloïdale de nanoparticules d'électrolyte à une concentration massique comprise entre 0,1 % et 50 %, de préférence entre 5 % et 25 %, et encore plus préférentiellement à 10% est utilisée pour réaliser la fonctionnalisation des particules d'électrolyte. A forte concentration, il peut y avoir un risque de pontage et un manque d'accessibilité de la surface à fonctionnaliser (risque de précipitation de particules non ou
- 35
- mal fonctionnalisées). De préférence, les nanoparticules d'électrolyte sont dispersées dans une phase liquide telle que l'eau ou l'éthanol.

Cette réaction peut être réalisée dans tous solvants appropriés permettant de solubiliser la molécule Q-Z.

En fonction de la molécule Q-Z les conditions de fonctionnalisation peuvent être optimisées, notamment en ajustant la température et la durée de la réaction, et le solvant utilisé. Après avoir ajouté une solution de Q-Z à une suspension colloïdale de nanoparticules d'électrolyte, le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 0 h à 24 heures (préférentiellement pendant 5 minutes à 12 heures, en encore plus préférentiellement pendant 0,5 heures à 2 heures), de manière à ce qu'au moins une partie, de préférence la totalité des molécules Q-Z puisse être greffée à la surface des nanoparticules d'électrolyte. La fonctionnalisation peut être réalisée sous chauffage, de préférence à une température comprise entre 20 °C et 100 °C. La température du milieu réactionnel doit être adaptée au choix de la molécule fonctionnalisante Q-Z.

Ces nanoparticules fonctionnalisées présentent donc un noyau (« cœur ») en matériau d'électrolyte et une écorce en PEO. L'épaisseur de l'écorce peut être typiquement comprise entre 1 nm et 100 nm ; cette épaisseur peut être déterminée par microscopie électronique par transmission, typiquement après marquage du polymère par l'oxyde de ruthénium (RuO₄).

Avantageusement, les nanoparticules ainsi fonctionnalisées sont ensuite purifiées par des cycles de centrifugations et redispersions successives et /ou par filtration tangentielle. Dans un mode de réalisation, la suspension colloïdale de nanoparticules d'électrolyte fonctionnalisées est centrifugée de manière à séparer les particules fonctionnalisées des molécules Q-Z n'ayant pas réagi présentes dans le surnageant. Après centrifugation, le surnageant est éliminé. Le culot comprenant les particules fonctionnalisées est redispersé dans le solvant. Avantageusement, le culot comprenant les particules fonctionnalisées est redispersé dans une quantité de solvant permettant d'atteindre l'extrait sec souhaité. Cette redispersion peut être effectuée par tout moyen, notamment par l'emploi d'un bain à ultrasons ou encore sous agitation magnétique et/ou manuelle.

Plusieurs cycles de centrifugations et redispersions successives peuvent être effectués de manière à éliminer les molécules Q-Z n'ayant pas réagi. De préférence on réalise au moins un, encore plus préférentiellement au moins deux cycles de centrifugations et redispersions successifs.

Après redispersion des nanoparticules d'électrolyte fonctionnalisées, la suspension peut être reconcentrée jusqu'à atteindre l'extrait sec souhaité, par tout moyen approprié.

Avantageusement, l'extrait sec d'une suspension de nanoparticules d'électrolyte fonctionnalisées par du PEO comprend plus de 40% (volumiques) de matériau d'électrolyte solide, de préférence plus de 60% et encore plus préférentiellement plus de 70 % de matériau d'électrolyte solide.

2. Elaboration d'une couche d'électrolyte à partir de nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique fonctionnalisées par du PEO selon l'invention

Selon l'invention, l'électrolyte solide peut être déposé par voie électrophorétique, par le
5 procédé d'enduction, par trempage (appelé « dip-coating » en anglais), ou par d'autres techniques de dépôt connues de l'homme du métier permettant l'utilisation d'une suspension de nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique fonctionnalisées par du PEO.

Avantageusement, l'extrait sec de la suspension de nanoparticules d'électrolyte ou
10 d'isolant électronique fonctionnalisées par du PEO utilisées pour déposer une couche d'électrolyte par voie électrophorétique, par dip-coating ou par d'autres techniques de dépôt connues de l'homme du métier selon l'invention est inférieur à 30% massique ; une telle suspension est suffisamment stable lors du dépôt. De préférence, l'électrolyte solide est déposé par voie électrophorétique, ou par dip-coating. Ces deux techniques
15 permettent avantageusement de réaliser facilement des couches compactes sans défauts.

- Nature du substrat collecteur de courant

La couche d'électrolyte est déposée sur une couche d'anode **12** et/ou une couche de cathode **22** elles-mêmes formées sur un substrat conducteur **11, 21** par un procédé
20 approprié, et/ou directement sur un substrat suffisamment conducteur **11, 21**.

Ce substrat conducteur ou suffisamment conducteur **11, 21** sert de collecteur de courant au sein des batteries employant un électrolyte selon l'invention. Ce substrat 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
25 choisi parmi des feuillards 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).
30

Dans les batteries employant des électrodes poreuses, la phase liquide porteuse d'ions lithium qui imprègne l'électrode poreuse est en contact direct avec le collecteur de courant. Cependant, lorsque cette phase liquide porteuse d'ions lithium est en contact avec le substrat métallique et polarisé à des potentiels très anodiques pour la cathode et
35 très cathodique pour l'anode, ces phases liquides porteuses d'ions lithium sont susceptibles d'induire une dissolution du collecteur de courant. Ces réactions parasites

peuvent dégrader la durée de vie de la batterie et accélérer son autodécharge. Pour éviter cela, des collecteurs de courant en aluminium sont utilisés à la cathode, dans toutes les batteries à ions de lithium. L'aluminium a cette particularité de s'anodiser aux potentiels très anodiques, et la couche d'oxyde ainsi formée à sa surface le protège de la dissolution. Cependant l'aluminium présente une température de fusion proche de 600 °C et ne peut être utilisé pour la fabrication de batteries comprenant au moins une électrode poreuse. Les traitements de consolidation des électrodes entièrement solides conduiraient à faire fondre le collecteur de courant. Ainsi, pour éviter les réactions parasites pouvant dégrader la durée de vie de la batterie et accélérer son autodécharge, un feuillard de titane est avantageusement utilisé comme collecteur de courant à la cathode. Lors du fonctionnement de la batterie, le feuillard en titane va, comme l'aluminium, s'anodiser et sa couche d'oxyde va empêcher les éventuelles réactions parasites de dissolution du titane au contact de la phase liquide porteuse d'ions lithium. De plus, comme le titane présente un point de fusion beaucoup plus élevé que l'aluminium, des électrodes entièrement solides selon l'invention, peuvent être réalisées directement sur ce type de feuillard.

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

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 feuillards métalliques moins nobles recouverts d'un revêtement protecteur, permettant d'éviter l'éventuelle dissolution de ces feuillards induite par la présence d'électrolytes à leur contact.

Ces feuillards métalliques moins nobles peuvent être des feuillards en Cuivre, en Nickel ou des feuillards d'alliages métalliques tels que des feuillards en acier inoxydable, des feuillards 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 :

- i. couche mince obtenue par procédé sol-gel du même matériau que celui de l'électrode. L'absence de porosité dans ce film permet d'éviter les contacts entre une phase liquide porteuse d'ions lithium et le collecteur de courant métallique,
- ii. 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,
- iii. 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. Cette couche peut notamment être réalisée par électrochimie, PVD, CVD, évaporation, ALD,
- iv. 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 conductrice,
- v. couche d'oxydes conducteurs, telle qu'une couche d'ITO (oxyde d'indium-étain) uniquement déposée sur le substrat cathodique car les oxydes se réduisent aux faibles potentiels,
- vi. couche de nitrures conducteurs telle qu'une couche de TiN uniquement déposée sur le substrat cathodique car les nitrures insèrent le lithium aux faibles potentiels.

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. 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 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$.

Le dépôt des couches d'anode et de cathode peut être effectué sur ce type de substrat servant de collecteur de courant par tout moyen approprié. Ces couches d'anode et de cathode peuvent être denses, i.e. présenter une porosité volumique inférieure à 20%. Elles peuvent également être poreuses, et dans ce cas on préfère qu'elles présentent un

réseau interconnecté de porosité ouverte ; cette porosité est de préférence une mésoporosité, avec des pores d'un diamètre moyen compris entre 2 nm et 50 nm.

5 - Dépôt par voie électrophorétique des nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique fonctionnalisées par du PEO

Le procédé selon l'invention peut utiliser l'électrophorèse de suspensions de nanoparticules comme technique de dépôt des couches poreuses. Le procédé de dépôt de couches à partir d'une suspension de nanoparticules est connu en tant que tel (voir par exemple EP 2 774 208 B1). Le dépôt électrophorétique de particules fonctionnalisées par du PEO se fait par l'application d'un champ électrique entre le substrat conducteur sur lequel est réalisé le dépôt, et une contre-électrode, permettant de mettre les particules chargées de la suspension colloïdale en mouvement, et de les déposer sur le substrat. Pour assurer la stabilité de la suspension colloïdale, on utilise de préférence des nanoparticules polaires, et/ou présentant avantageusement un potentiel Zêta en valeur absolue supérieur à 25 mV.

La vitesse de dépôt électrophorétique est fonction du champ électrique appliqué et de la mobilité électrophorétique des particules de la suspension. Elle peut être très élevée. A titre d'exemple, pour une tension appliquée de 200 V, la vitesse de dépôt peut atteindre environ 10 $\mu\text{m}/\text{min}$.

20 L'inventeur a constaté que cette technique permet de déposer des couches très homogènes sur de très larges surfaces (sous réserve que la concentration en particules et le champ électrique soient homogènes sur la surface du substrat). Le dépôt par électrophorèse peut être mis en œuvre dans un procédé de type « batch » (statique) ou dans un procédé continu.

25 La couche d'électrolyte est déposée sur une couche d'anode **12** et/ou une couche de cathode **22** elles-mêmes formées sur un substrat conducteur **11**, **21** par un procédé approprié, et/ou directement sur un substrat suffisamment conducteur. Le substrat servant de collecteur de courant au sein des batteries employant des électrodes poreuses selon l'invention est de préférence choisi parmi des feuillets en titane, en cuivre, en acier inoxydable ou en nickel.

30 A titre d'exemple, on peut utiliser comme substrat conducteur un substrat métallique, tel qu'un feuillet en acier inoxydable, d'une épaisseur qui peut être par exemple de 5 μm , ou une bande polymère présentant une couche de surface électriquement conductrice. On peut par exemple utiliser une feuille d'acier inoxydable d'une épaisseur de 5 μm . 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). Le dépôt des couches d'anode et de cathode peut être effectué sur ce type de substrat conducteur par tout moyen approprié. Ces couches d'anode et de cathode peuvent être denses, i.e. présenter une porosité volumique inférieure à 20%. Elles peuvent également être poreuses, et dans ce cas on préfère qu'elles présentent un réseau interconnecté de porosité ouverte ; cette porosité est de préférence une mésoporosité, avec des pores d'un diamètre moyen compris entre 2 nm et 50 nm. Lors du dépôt électrophorétique, une alimentation stabilisée permet d'appliquer une tension entre le substrat conducteur et deux électrodes situées de part et autre de ce substrat. Cette tension peut être continue ou alternative. Un suivi précis des courants obtenus permet de suivre et de contrôler précisément les épaisseurs déposées.

Le dépôt d'une couche d'électrolyte par électrophorèse permet un recouvrement parfait de la surface de la couche d'électrode quelle que soit sa géométrie, même en présence de défauts d'aspérité. Elle permet par conséquent de garantir les propriétés diélectriques de la couche.

Le dépôt par électrophorèse permet d'éviter l'utilisation de liants organiques additionnels, car on obtient directement des couches compactes. La compacité de la couche obtenue par le dépôt électrophorétique, et l'absence de composés organiques en grande quantité dans la couche permet de limiter voire d'éviter les risques de craquelures ou d'apparition d'autres défauts dans la couche pendant les étapes de séchage. Une étape de compaction mécanique peut être réalisée, par exemple par pressage, avant le séchage afin d'améliorer la qualité de la couche ; cela ne remplace pas la densification mécanique après séchage dont l'effet est différent.

25

- Dépôt de nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique fonctionnalisées par du PEO

On peut déposer des nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique fonctionnalisées par du PEO notamment par le procédé d'enduction, par trempage (appelé « dip-coating » en anglais), ou par d'autres techniques de dépôt connues de l'homme du métier, et ce, quelle que soit la nature chimique des nanoparticules employées. Ce procédé de dépôt est préféré lorsque les nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique fonctionnalisées par du PEO sont peu ou pas chargées électriquement. Afin d'obtenir une couche d'une épaisseur désirée, l'étape de dépôt par dip-coating des nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique fonctionnalisées par

35

du PEO suivie de l'étape de séchage de la couche obtenue sont répétées autant que nécessaire.

Bien que cette succession d'étapes d'enduction par trempage / séchage soit chronophage, le procédé de dépôt par dip-coating est un procédé simple, sûr, facile à
5 mettre en œuvre et à industrialiser, et il permet d'obtenir une couche finale homogène et compacte.

Selon l'invention, les nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique fonctionnalisées par du PEO peuvent être déposées par voie électrophorétique, par le
10 procédé d'enduction par trempage ci-après « dip-coating », par le procédé d'impression par jet d'encre ci-après « ink-jet », par enduction au rouleau (appelé « roll coating » en anglais), par enduction au rideau (appelé « curtain coating » en anglais) ou par raclage ci-après « doctor blade ».

Ce sont des procédés simples, sûrs, facile à mettre en œuvre et à industrialiser. Le dépôt
15 par voie électrophorétique est une technique qui permet de déposer de manière uniforme sur de larges surfaces avec des vitesses de dépôt élevées. Les techniques d'enduction, notamment par trempage, au rouleau, au rideau ou par raclage, permettent de simplifier la gestion des bains par rapport aux techniques de dépôt par voie électrophorétique. Le dépôt par impression par jet d'encre permet de faire des dépôts localisés.

Les dépôts de nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique fonctionnalisées par
20 du PEO sont avantageusement réalisés par électrophorèse ou par dip-coating. Les suspensions de nanoparticules employées pour réaliser des dépôts par dip-coating sont plus concentrées que celles employées pour réaliser des dépôts par électrophorèse.

25 - Séchage et densification de la couche de nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique fonctionnalisées par du PEO

Après dépôt, que ce soit par électrophorèse ou par dip-coating, la couche de
30 nanoparticules obtenue solide doit être séchée. 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.

Avantageusement, ces couches présentent des nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant
électronique cristallisées liées entre elles par du PEO amorphe. Avantageusement, ces
couches ont une teneur en nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique
supérieure à 35%, de préférence supérieure à 50%, préférentiellement supérieure à 60%
35 et encore plus préférentiellement supérieure à 70% volumique.

L'emploi de nanoparticules d'isolant électronique limite l'autodécharge de la batterie et contribue à l'amorphisation du PEO.

Avantageusement, les nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique présentes dans ces couches ont une taille D_{50} inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 50 nm
5 et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 30 nm ; cette valeur se rapporte au « cœur » des nanoparticules « cœur – écorce ». Cette taille de particules assure une bonne conductivité des ions de lithium entre les particules d'électrolyte et le PEO.

La couche d'électrolyte obtenue après séchage a une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 6 μm , de préférence inférieure à 5 μm , de préférence d'environ 3 μm
10 afin de limiter l'épaisseur et le poids de la batterie sans amoindrir ses propriétés.

Après séchage, la couche de nanoparticules peut être densifiée ; cette étape est optionnelle.

La densification permet de diminuer la porosité de la couche. La structure de la couche obtenue après densification est continue, quasiment sans porosité, et les ions peuvent y
15 migrer aisément, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des électrolytes liquides contenant des sels de lithium, de tels électrolytes liquides étant à l'origine de la faible tenue thermique des batteries, et de la mauvaise tenue en vieillissement des batteries. Les couches à base d'électrolyte solide et de PEO obtenues après séchage et densification
20 présentent généralement une porosité inférieure à 20%, de préférence inférieure à 15% en volume, encore plus préférentiellement inférieure à 10 % en volume, et de manière optimale inférieure à 5 % en volume. Cette valeur peut être déterminée par microscopie électronique en transmission sur une coupe.

La densification de la couche après son dépôt peut être réalisée par tout moyen approprié, de préférence :

- 25 a) par tout moyen mécanique, en particulier par compression mécanique, de préférence compression uniaxiale ;
- b) par thermocompression, i.e. par traitement thermique sous pression. La température optimale dépend fortement de la composition chimique des matériaux déposés, elle dépend également des tailles de particules et de la compacité de la couche.
- 30 On maintient de préférence une atmosphère contrôlée afin d'éviter l'oxydation et la pollution de surface des particules déposés. Avantageusement, la compaction est réalisée sous atmosphère contrôlée et à des températures comprises entre la température ambiante et la température de fusion du PEO employé ; la thermocompression peut être effectuée à une température comprise entre la température ambiante (environ 20 °C) et
35 environ 300 °C ; mais on préfère ne pas dépasser 200 °C (ou encore plus préférentiellement 100 °C) afin d'éviter la dégradation du PEO.

La densification des nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique fonctionnalisées par du PEO peut être obtenue uniquement par compression mécanique (application d'une pression mécanique) car l'écorce de ces nanoparticules comprend du PEO, polymère aisément déformable à une pression relativement basse. Avantageusement la
5 compression est effectuée dans une gamme de pression comprise entre 10 MPa et 500 MPa, de préférence entre 50 MPa et 200 MPa et à une température de l'ordre de 20 °C à 200 °C.

Aux interfaces le PEO est amorphe et assure un bon contact ionique entre les particules d'électrolytes solides. Le PEO peut ainsi conduire les ions de lithium, et ce, même en
10 l'absence d'électrolyte liquide. Il favorise l'assemblage de la batterie à ions de lithium à basse température, limitant ainsi le risque d'interdiffusion aux interfaces entre les électrolytes et les électrodes.

La couche d'électrolyte obtenue après densification a une épaisseur inférieure à 10 µm, de préférence inférieur à 6 µm, de préférence inférieur à 5 µm, de préférence d'environ 3
15 µm afin de limiter l'épaisseur et le poids de la batterie sans amoindrir ses propriétés.

Le procédé de densification qui vient d'être décrit peut être effectué lors de l'assemblage de la batterie, qui sera décrit ci-dessous.

20 **3. Assemblage d'une batterie comprenant une couche d'électrolyte obtenue à partir de nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique fonctionnalisées par du PEO selon l'invention**

Un des buts de l'invention est de fournir de nouveaux électrolytes, de préférence en
25 couche mince, pour des batteries secondaires aux ions de lithium. Nous décrivons ici la réalisation d'une batterie avec un électrolyte selon l'invention.

Une suspension de nanoparticules de matériau précurseur d'une couche d'électrolyte selon l'invention peut être préparée par précipitation ou par voie solvothermale,
30 notamment hydrothermale, ce qui conduit directement à des nanoparticules de bonne cristallinité. On dépose la couche d'électrolyte par électrophorèse ou par dip coating sur une couche de cathode **22** recouvrant un substrat **21** et/ou sur une couche d'anode **12** recouvrant un substrat **11**; dans les deux cas ledit substrat doit présenter une conductivité suffisante pour pourvoir agir comme collecteur de courant cathodique ou anodique,
35 respectivement.

L'assemblage de la cellule formée par une couche d'anode **12**, la couche d'électrolyte selon l'invention **13, 23** et une couche de cathode **22** se fait à par pression à chaud, de préférence sous atmosphère inerte. La température est avantageusement comprise entre 20 °C et 300 °C, de préférence entre 20 °C et 200 °C, et encore plus préférentiellement
5 entre 20 °C et 100 °C. La pression est avantageusement uniaxiale et comprise entre 10 MPa et 200 MPa, et préférentiellement entre 50 MPa et 200 MPa.

On obtient ainsi une cellule qui est totalement solide et rigide.

Nous décrivons ici un autre exemple de fabrication d'une batterie à ions de lithium selon l'invention. Ce procédé comprend les étapes de :

- 10 (1) Approvisionnement d'au moins deux substrats conducteurs préalablement recouverts d'une couche d'un matériau pouvant servir comme anode et, respectivement, comme cathode (ces couches étant appelées « couche d'anode » **12** et « couche de cathode » **22**),
- (2) Approvisionnement d'une suspension colloïdale de nanoparticules cœur-écorce
15 comprenant des particules d'un matériau pouvant servir comme électrolyte, sur lesquelles se trouvent greffées une écorce en PEO,
- (3) Dépôt d'une couche desdites nanoparticules cœur-écorce par électrophorèse ou par dip-coating, à partir de ladite suspension colloïdale sur au moins une couche de cathode ou d'anode obtenue à l'étape (1),
- 20 (4) Séchage de la couche d'électrolyte ainsi obtenue, de préférence sous un flux d'air,
- (5) Empilement des couches de cathode et d'anode dont au moins une est revêtue de la couche d'électrolyte **13, 23**,
- (6) Traitement de l'empilement des couches d'anode et de cathode obtenu à l'étape (5)
25 par compression mécanique et/ou traitement thermique de manière à assembler les couches d'électrolyte présentes sur les couches d'anode et de cathode.

L'ordre des étapes (1) et (2) n'a pas d'importance.

Avantageusement, les couches d'anode et de cathode peuvent être des électrodes denses, i.e des électrodes présentant une porosité volumique inférieure à 20%, des
30 électrodes poreuses, de préférence présentant un réseau interconnecté de pores ouverts ou des électrodes mésoporeuses, de préférence présentant un réseau interconnecté de mésopores ouverts.

Du fait de la très grande surface spécifique des électrodes poreuses, de préférence mésoporeuses, lors de leur utilisation avec un électrolyte liquide des réactions parasites
35 peuvent survenir entre les électrodes et l'électrolyte ; ces réactions sont au moins partiellement irréversibles. Dans un mode de réalisation avantageux on applique une couche très mince, couvrante et de préférence sans défauts, d'un matériau isolant

électroniquement, qui est de préférence conducteur ionique, sur la couche d'électrode poreuse, de préférence mésoporeuse, afin de passiver la surface de l'électrode, limiter les cinétiques des réactions électrochimiques parasites voire bloquer ces réactions parasites. Avantageusement, cette couche diélectrique peut être une couche d'un matériau isolant
5 électriquement déposée sur et à l'intérieur des pores de la couche d'électrode poreuse, de préférence par la technique de dépôt de couches atomiques ALD ou par voie chimique en solution CSD, notamment après séchage de la couche d'électrode poreuse ou après consolidation de la couche d'électrode poreuse.

Dans le cadre des électrodes denses et dans un autre mode de réalisation avantageux on
10 peut appliquer une couche très mince d'un matériau isolant électroniquement, qui est de préférence conducteur ionique, sur la couche d'électrode afin de réduire la résistance interfaciale existant entre l'électrode dense et l'électrolyte.

Cette couche de matériau isolant électroniquement, qui est de préférence conducteur
15 ionique, présente avantageusement une conductivité électronique inférieure à 10^{-8} S/cm. Avantageusement ce dépôt est réalisé au moins sur une face de l'électrode, qu'elle soit poreuse ou dense, qui forme l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Cette couche peut par exemple être en alumine Al_2O_3 , en silice SiO_2 , ou en zircane ZrO_2 . Sur la cathode on peut utiliser du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou un autre matériau qui, comme le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, présente la
20 caractéristique de ne pas insérer, aux tensions de fonctionnement de la cathode, de lithium et de se comporter comme un isolant électronique.

Alternativement cette couche d'un matériau isolant électroniquement peut être un
conducteur ionique, qui présente avantageusement une conductivité électronique inférieure à 10^{-8} S/cm. Ce matériau doit être choisi de manière à ne pas insérer, aux
25 tensions de fonctionnement de la batterie, du lithium mais uniquement à le transporter. On peut utiliser à ce titre par exemple le Li_3PO_4 , le Li_3BO_3 , le lithium lanthane zirconium oxyde (appelé « LLZO »), tel que le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, qui présentent une large gamme de potentiel de fonctionnement. En revanche, le lithium lanthane titane oxyde (abrégé « LLTO »), tel que le $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, le lithium aluminium titanium phosphate (abrégé « LATP »), le lithium
30 aluminium germanium phosphate (abrégé « LAGP »), peuvent être utilisés uniquement au contact des cathodes car leur plage de potentiel de fonctionnement est restreinte ; au-delà de cette plage ils sont susceptibles d'insérer le lithium dans leur structure cristallographique.

35 Ce dépôt améliore encore les performances des batteries à ions de lithium comportant au moins une électrode, qu'elle soit poreuse ou dense. Dans le cas des électrodes poreuses imprégnées, ce dépôt permet de réduire les réactions faradiques d'interface avec les

électrolytes. Ces réactions parasites sont d'autant plus importantes que la température est élevée ; elles sont à l'origine de pertes de capacités réversibles et/ou irréversibles. Dans le cas d'électrodes denses en contact avec l'électrolyte solide il permet également de limiter les résistances d'interface liées à l'apparition de charges d'espace.

5

De manière très avantageuse ce dépôt est réalisé par une technique permettant un revêtement enrobant (appelé aussi « dépôt conforme »), i.e. un dépôt qui reproduit fidèlement la topographie atomique du substrat sur lequel il est appliqué. La technique de ALD (Atomic Layer Deposition) ou de CSD (Chemical Solution Deposition), connue en tant que telle, peut convenir. Elle peut être mise en œuvre sur les électrodes denses avant le dépôt de la couche d'électrolyte et avant l'assemblage de la cellule. Elle peut être mise en œuvre sur les électrodes poreuses, de préférence mésoporeuses après fabrication, avant et/ou après le dépôt de la couche d'électrolyte et avant et/ou après l'assemblage de la cellule. La technique de dépôt par ALD se fait couche par couche, par un procédé cyclique, et permet de réaliser un revêtement enrobant qui reproduit fidèlement la topographie du substrat ; il tapisse la totalité de la surface des électrodes. Ce revêtement enrobant présente typiquement une épaisseur comprise entre 1 nm et 5 nm. La technique de dépôt par CSD permet de réaliser un revêtement enrobant qui reproduit fidèlement la topographie du substrat ; il tapisse la totalité de la surface des électrodes. Ce revêtement enrobant présente typiquement une épaisseur inférieure à 5 nm, de préférence comprise entre 1 nm et 5 nm.

Lorsque les électrodes utilisées sont poreuses et recouvertes d'une nanocouche d'un matériau isolant électroniquement, de préférence conducteur ionique, il est préférable que le diamètre primaire D_{50} des particules de matériau d'électrode employé pour les réaliser soit d'au moins 10 nm afin d'éviter que la couche du matériau isolant électroniquement, de préférence conducteur ionique, ne bouche la porosité ouverte de la couche d'électrode.

La couche d'un matériau isolant électroniquement, de préférence conducteur ionique ne doit être déposée que sur des électrodes ne contenant pas de liant organique. En effet le dépôt par ALD est réalisé à une température typiquement comprise entre 100 °C et 300 °C. A cette température les matériaux organiques formant le liant (par exemple les polymères contenus dans les électrodes réalisées par tape casting d'encre) risquent de se décomposer et vont polluer le réacteur ALD. Par ailleurs, la présence de polymères résiduels au contact des particules de matière active d'électrode peut empêcher le revêtement ALD d'enrober la totalité des surfaces de particules, ce qui nuit à son efficacité.

A titre d'exemple, une couche d'alumine d'une épaisseur de l'ordre de 1,6 nm peut convenir.

Si l'électrode est une cathode elle peut être réalisée à partir d'un matériau P de cathode
5 choisi parmi :

- les oxydes LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 < x < 0,15$, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ où X est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, autres terres rares tels que Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, et où $0 < x < 0,1$, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ avec $\text{M} = \text{Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg}$ ou un mélange de ces composés et où $0 < x < 0,4$, LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 \leq x < 0,15$, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 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 ;
- toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants : V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , les oxysulfures de titane (TiO_yS_z avec $z=2-y$ et $0,3 \leq y \leq 1$), les oxysulfures de tungstène (WO_yS_z avec $0,6 < y < 3$ et $0,1 < z < 2$), CuS , CuS_2 , de préférence $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $0 < x \leq 2$, $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ avec $0 < x \leq 1,7$, Li_xTiS_2 avec $0 < x \leq 1$, les oxysulfures de titane et de lithium $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ avec $z=2-y$, $0,3 \leq y \leq 1$, $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$, Li_xCuS , Li_xCuS_2 .

Si l'électrode est une anode elle peut être réalisée à partir d'un matériau P d'anode choisi
20 parmi :

- 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 $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$; ainsi que les oxynitrides-carbures de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a > 0$, $b > 0$, $a+b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$, $0 < z < 17$;
- les nitrides de type Si_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), Sn_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), Zn_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=2$), $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (avec $0 \leq x \leq 0,5$ pour $\text{M}=\text{Co}$, $0 \leq x \leq 0,6$ pour $\text{M}=\text{Ni}$, $0 \leq x \leq 0,3$ pour $\text{M}=\text{Cu}$) ; $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$ avec $\text{M}=\text{Co}$ ou Fe et $0 \leq x \leq 3$.
- 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.
- 5 Sur les électrodes denses, poreuses, de préférence mésoporeuses, revêtues ou non d'une couche d'un matériau isolant électroniquement, de préférence conducteur ionique par ALD ou par CSD, on peut réaliser un électrolyte selon l'invention.
- Afin d'obtenir une batterie de forte densité d'énergie et de forte densité de puissance, cette batterie contient avantageusement une couche d'anode **12** et une couche de
- 10 cathode **22** poreuses, de préférence mésoporeuses, et un électrolyte selon l'invention.
- Avantageusement, les couches d'anode et de cathode, revêtues ou non d'une couche par ALD ou par CSD d'un matériau isolant électroniquement, de préférence conducteur ionique, puis recouvertes d'une couche d'électrolyte selon l'invention sont pressées à chaud pour favoriser l'assemblage de la cellule.
- 15 Une fois l'assemblage réalisé, un système rigide, multicouche constitué d'une ou de plusieurs cellules assemblées est obtenu. Dans un mode de réalisation avantageux, on peut appliquer une couche très mince, couvrante et de préférence sans défauts, par ALD ou par CSD d'un matériau isolant électroniquement, de préférence conducteur ionique
- 20 comme indiqué précédemment, sur ce système rigide, multicouche constitué d'une ou de plusieurs cellules assemblées. Ceci permet de recouvrir en un seul traitement l'ensemble des surfaces des électrodes poreuses lorsque celles-ci sont employées. Outre le fait de passiver la surface des électrodes, ce traitement permet de ne recouvrir que les surfaces accessibles de la structure mésoporeuse, i.e. les surfaces qui seront ultérieurement en contact avec des phases porteuses d'ions de lithium.
- 25 Ce dépôt améliore les performances des batteries à ions de lithium comportant au moins une électrode poreuse. L'amélioration constatée consiste essentiellement en une réduction des réactions faradiques à l'interface entre les phases porteuses d'ions de lithium et l'électrode.
- De manière très avantageuse ce dépôt est réalisé par une technique permettant un
- 30 revêtement enrobant (appelé aussi « dépôt conforme »), i.e. un dépôt qui reproduit fidèlement la topographie atomique du substrat sur lequel il est appliqué. Les techniques de ALD (Atomic Layer Deposition) ou de CSD (Chemical Solution Deposition), connues en tant que telles, peuvent convenir. Ces techniques de dépôt par ALD et par CSD permettent de réaliser un revêtement qui tapisse la totalité de la surface des électrodes
- 35 poreuses. Ce revêtement enrobant présente typiquement une épaisseur inférieure à 5 nm, de préférence comprise entre 1 nm et 5 nm.

Afin d'éviter l'emploi de tout liquide qui pourrait induire des dysfonctionnements, notamment des risques d'incendie de la batterie, la réalisation d'une batterie comprenant des électrodes denses et un électrolyte selon l'invention sera préféré.

5

Avantageusement, une batterie comprenant au moins une électrode poreuse, de préférence mésoporeuse et un électrolyte selon l'invention présente des performances accrues, notamment une forte densité de puissance. Nous décrivons ci-dessous un exemple de fabrication d'une batterie à ions de lithium selon l'invention comprenant au moins une électrode poreuse, de préférence mésoporeuse. Ce procédé comprend les étapes de :

- 15 (1) Approvisionnement d'une suspension colloïdale comportant des nanoparticules d'au moins un matériau de cathode de diamètre primaire moyen D_{50} inférieur ou égal à 50 nm, ces nanoparticules étant de préférence agrégées ou agglomérées afin d'obtenir une couche poreuse d'au moins un matériau de cathode ;
- 20 (2) Approvisionnement d'une suspension colloïdale comportant des nanoparticules d'au moins un matériau d'anode de diamètre primaire moyen D_{50} inférieur ou égal à 50 nm, ces nanoparticules étant de préférence agrégées ou agglomérées afin d'obtenir une couche poreuse d'au moins un matériau d'anode ;
- 25 (3) Approvisionnement d'au moins deux substrats conducteurs plats, de préférence métalliques, lesdits substrats conducteurs pouvant servir comme collecteurs de courant de la batterie,
- 30 (4) Dépôt d'au moins une couche mince de cathode, respectivement d'anode, de préférence par dip-coating, par le procédé d'impression par jet d'encre ci-après « ink-jet », par enduction au rouleau, par enduction au rideau, par raclage ci-après « doctor blade » ou par électrophorèse, préférentiellement par électrodéposition galvanostatique par courants pulsés, à partir de ladite suspension de nanoparticules de matériau obtenu à l'étape (1), respectivement à l'étape (2), sur ledit substrat obtenu à l'étape (3),
- (5) Séchage de la couche ainsi obtenue à l'étape (4),
- (6) Optionnellement, déposition par ALD ou par CSD d'une couche d'un matériau isolant électroniquement sur et à l'intérieur des pores de la couche de cathode, et/ou d'anode obtenue à l'étape (5),
- 35 (7) Déposition par électrophorèse ou par dip-coating d'une couche d'électrolyte à partir d'une suspension de particules cœur-écorce selon l'invention, sur la

- couche de cathode, et/ou d'anode obtenue à l'étape 5) ou à l'étape 6), pour obtenir une première et/ou une deuxième structure intermédiaire,
- (8) Séchage de la couche ainsi obtenue à l'étape (7), de préférence sous un flux d'air,
- 5 (9) Réalisation d'un empilement à partir de ladite première et/ou deuxième structure intermédiaire pour obtenir un empilement de type « substrat / anode / électrolyte / cathode / substrat »:
- soit en déposant une couche d'anode **12** sur ladite première structure intermédiaire,
 - 10 • soit en déposant une couche de cathode **22** sur ladite deuxième structure intermédiaire,
 - soit en superposant ladite première structure intermédiaire et ladite deuxième structure intermédiaire de manière à ce que les deux couches d'électrolyte soient posées l'une sur l'autre,
- 15 (10) Pressage à chaud des couches d'anode et de cathode obtenues à l'étape (9) de manière à assembler les films obtenus à l'étape (8) présents sur les couches d'anode et de cathode,
- (11) Optionnellement, déposition par ALD ou par CSD d'une couche d'un matériau isolant électroniquement sur et à l'intérieur des pores de la
- 20 (12) Imprégnation de la structure obtenue à l'étape (10) ou après l'étape (11) par une phase porteuse d'ions de lithium conduisant à l'obtention d'une structure imprégnée, de préférence une cellule.

25 L'ordre des étapes (1), (2) et (3) n'a pas d'importance.

Une fois l'assemblage d'un empilement constitutif d'une batterie par pressage à chaud terminé, il peut être imprégné d'une phase porteuse d'ions de lithium, puis encapsulé dans un système d'encapsulation comme présenté ci-après, puis découpé suivant des plans de coupe permettant d'obtenir des composants de batterie unitaires, avec la mise à

30 nue sur chacun des plans de coupe des connexions anodiques et cathodiques **50** de la batterie comme indiqué » ci-après sur lesquels un système de terminaison est ensuite déposé, comme indiqué ci-après.

Dans un autre mode de réalisation, une fois l'assemblage d'un empilement constitutif d'une batterie par pressage à chaud terminé, il peut être encapsulé dans un système

35 d'encapsulation comme présenté ci-après, puis découpé suivant des plans de coupe permettant d'obtenir des composants de batterie unitaires, avec la mise à nue sur chacun des plans de coupe des connexions anodiques et cathodiques **50** de la batterie comme

indiqué » ci-après, puis imprégné d'une phase porteuse d'ions de lithium avant le dépôt du système de terminaison, comme indiqué ci-après .

5 Cette phase peut être une solution formée par un sel de lithium dissout dans un solvant organique ou un mélange de solvants organiques, et/ou dissout dans un polymère contenant au moins un sel de lithium, et/ou dissout dans un liquide ionique (i.e. un sel de lithium fondu) contenant au moins un sel de lithium. Cette phase peut également être une solution formée à partir d'un mélange de ces composants.

10 La phase porteuse d'ions de lithium permet d'imprégner les électrodes poreuses lorsque de telles électrodes sont employées. La couche d'électrolyte selon l'invention n'est pas imprégnée par la phase porteuse d'ions de lithium.

15 La phase porteuse d'ions de lithium peut être un liquide ionique contenant des sels de lithium, possiblement dilué avec un solvant organique ou avec un mélange de solvants organiques contenant un sel de lithium pouvant être différent de celui dissous dans le liquide ionique.

20 Le liquide ionique est constitué d'un cation associé à un anion ; cet anion et ce cation sont choisis de manière à ce que le liquide ionique soit à l'état liquide dans la plage de température de fonctionnement de l'accumulateur. Le liquide ionique présente l'avantage d'avoir une stabilité thermique élevée, une inflammabilité réduite, d'être non volatile, d'être peu toxique et une bonne mouillabilité des céramiques, qui sont des matières pouvant être employées comme matériaux d'électrode. De manière surprenante, le pourcentage massique de liquide ionique contenu dans la phase porteuse d'ions de lithium peut être supérieur à 50%, de préférence supérieure à 60% et encore plus préférentiellement supérieure à 70%, et ce contrairement aux batteries à ions de lithium de l'art antérieur où
25 le pourcentage massique de liquide ionique dans l'électrolyte doit être inférieur à 50% massique pour que la batterie conserve une capacité et une tension élevées en décharge ainsi qu'une bonne stabilité en cyclage. Au-delà de 50% massique la capacité de la batterie de l'art antérieur se dégrade, comme indiqué dans la demande US 2010 / 209 783 A1. Ceci peut être explicité par la présence de liants polymériques au sein de
30 l'électrolyte de la batterie de l'art antérieur ; ces liants sont faiblement mouillés par le liquide ionique induisant une mauvaise conduction ionique au sein de la phase porteuse d'ions de lithium provoquant ainsi une dégradation de la capacité de la batterie.

35 Les batteries utilisant une électrode poreuse sont, de préférence, exemptes de liant. De ce fait, ces batteries peuvent employer une phase porteuse d'ions de lithium comprenant plus de 50% massique d'au moins un liquide ionique sans dégrader la capacité finale de la batterie.

La phase porteuse d'ions de lithium peut comprendre un mélange de plusieurs liquides ioniques.

Avantageusement, le liquide ionique peut être un cation de type 1-Ethyl-3-methylimidazolium (appelé aussi EMI⁺) et/ou le n-propyl-n-methylpyrrolidinium (appelé aussi PYR₁₃⁺) et/ou le n-butyl-n-methylpyrrolidinium (appelé aussi PYR₁₄⁺), associés à des anions de type bis (trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI⁻) et/ou bis(fluorosulfonyl)imide (FSI⁻). Pour former un électrolyte, un sel de lithium tel que du LiTFSI peut être dissous dans le liquide ionique qui sert de solvant ou dans un solvant tel que la γ -butyrolactone. La γ -butyrolactone empêche la cristallisation des liquides ioniques induisant une plage de fonctionnement en température de ces derniers plus importante, notamment à basse température.

La phase porteuse d'ions de lithium peut être une solution électrolytique comprenant du PYR₁₄TFSI et du LiTFSI ; ces abréviations seront définies ci-dessous.

Avantageusement, lorsque l'anode ou la cathode poreuse comprend un phosphate lithié, la phase porteuse d'ions de lithium comprend 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. 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 phosphate lithié empêche la réduction des matériaux d'électrodes, notamment des matériaux de cathode, par le LiBH₄ 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 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 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 de γ -butyrolactone, et

- ✓ plus de 50% massique d'au moins un liquide ionique, de préférence plus de 50% massique de PYR14TFSI.

- 5 La phase porteuse d'ions de lithium peut être une solution électrolytique comprenant du 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.
- 10 Les électrodes poreuses, de préférence mésoporeuses sont capables d'absorber une phase liquide par simple capillarité lorsque le diamètre moyen D_{50} des pores se situe entre 2 nm et 80 nm, de préférence entre 2 nm et 50 nm, préférentiellement entre 6 nm et 30 nm, préférentiellement entre 8 nm et 20 nm. Cet effet tout à fait inattendu et est particulièrement favorisé avec la diminution du diamètre de pores de ces électrodes.
- 15 Les pores de cet assemblage, de préférence lorsqu'il est réalisé en matériaux céramiques, peuvent facilement être mouillés par un liquide ionique, par des mélanges de liquides ioniques ou par une solution comprenant au moins 50% massique d'au moins un liquide ionique dilué avec un solvant organique ou dilué avec un mélange de solvants organiques. Avantageusement, les pores de l'électrode poreuse, de préférence
- 20 mésoporeuse, sont imprégnés par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium telle qu'un liquide ionique contenant des sels de lithium, possiblement dilué avec un solvant organique ou un mélange de solvants organiques contenant un sel de lithium pouvant être différent de celui dissous dans le liquide ionique.
- 25 On obtient ainsi une cellule batterie à ions de lithium de très forte densité de puissance.

4. Encapsulation

- La batterie ou l'assemblage, système rigide multicouche constitué d'une ou de plusieurs cellules assemblées, revêtu ou non d'une couche diélectrique, éventuellement imprégné
- 30 par une phase porteuse d'ions de lithium, doit ensuite être encapsulée par une méthode appropriée pour assurer sa protection vis-à-vis de l'atmosphère. Le système d'encapsulation comprend au moins une couche, et représente de préférence un empilement de plusieurs couches. Si le système d'encapsulation est composé d'une seule couche, elle doit être déposée par ALD ou être en parylène et/ou en polyimide. Ces
- 35 couches d'encapsulation doivent être stables chimiquement, résister aux fortes températures et être imperméables à l'atmosphère (couches barrières). On peut utiliser

une des méthodes décrites dans les demandes de brevet WO 2017/115 032, WO 2016/001584, WO2016/001588 ou WO 2014/131997. De préférence, ladite au moins une couche d'encapsulation revêt quatre des six faces de ladite batterie, les deux autres faces de la batterie étant revêtues par les terminaisons.

5 Avantageusement, la batterie ou l'assemblage, peut être recouvert(e) d'un système d'encapsulation **30** formé par un empilement de plusieurs couches, à savoir d'une séquence, de préférence de z séquences, comprenant :

- une première couche de recouvrement, de préférence choisi parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide et/ou un
10 mélange de ceux-ci, déposée sur l'empilement de feuilles d'anode et de cathode,
- une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de couches atomiques sur ladite première couche de recouvrement.

Cette séquence peut être répétée z fois avec $z \geq 1$. Cette séquence multicouche a un
15 effet barrière. Plus la séquence du système d'encapsulation sera répétée, plus cet effet barrière sera important. Il sera d'autant plus important que les couches minces déposées seront nombreuses.

Avantageusement, la première couche de recouvrement est une couche polymérique, par exemple en silicone (déposé par exemple par imprégnation ou par dépôt chimique en
20 phase vapeur assisté par plasma à partir d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO)), ou en résine epoxy, ou en polyimide, en polyamide, ou en poly-para-xylylène (plus connu sous le terme parylène), de préférence à base de parylène et/ou de polyimide. Cette première couche de recouvrement permet de protéger les éléments sensibles de la batterie de son environnement. L'épaisseur de ladite première couche de recouvrement est, de
25 préférence, comprise entre 0.5 μm et 3 μm .

Avantageusement, la première couche de recouvrement peut être en parylène de type C, en parylène de type D, en parylène de type N (CAS 1633-22-3), en parylène de type F ou un mélange de parylène de type C, D, N et/ou F. Le parylène (appelé aussi
30 polyparaxylylène ou poly(p-xylylène)) est un matériau diélectrique, transparent, semi cristallin qui présente une grande stabilité thermodynamique, une excellente résistance aux solvants ainsi qu'une très faible perméabilité. Le parylène a également des propriétés barrières permettant de protéger la batterie de son environnement externe. La protection de la batterie est accrue lorsque cette première couche de recouvrement est réalisée à partir de parylène de type F. Elle peut être déposée sous vide, par une technique de
35 dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cette première couche d'encapsulation est avantageusement obtenue à partir de la condensation de monomères gazeux déposés

par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur les surfaces, ce qui permet d'avoir un recouvrement conformal, mince et uniforme de l'ensemble des surfaces accessibles de l'objet. Elle permet de suivre les variations de volume de la batterie lors de son fonctionnement et facilite la découpe propre des batteries de par ses propriétés élastiques. L'épaisseur de cette première couche d'encapsulation est comprise entre 2 5 μm et 10 μm , de préférence comprise entre 2 μm et 5 μm et encore plus préférentiellement d'environ 3 μm . Elle permet de recouvrir l'ensemble des surfaces accessibles de l'empilement, de fermer uniquement en surface l'accès aux pores de ces surfaces accessibles et d'uniformiser la nature chimique du substrat. La première couche 10 de recouvrement ne rentre pas dans les pores de la batterie ou de l'assemblage, la taille des polymères déposés étant trop grande pour qu'ils rentrent dans les pores de l'empilement.

Cette première couche de recouvrement est avantageusement rigide ; elle ne peut pas être considérée comme une surface souple. L'encapsulation peut ainsi être réalisée 15 directement sur les empilements, le revêtement pouvant pénétrer dans l'ensemble des cavités disponibles.

Dans un mode de réalisation on dépose une première couche de parylène, telle qu'une couche de parylène C, de parylène D, une couche de parylène N (n° CAS : 1633-22-3) ou une couche comprenant un mélange de parylène C, D et/ou N. Le parylène (appelé aussi 20 polyparaxylylène ou poly(p-xylylène)) est un matériau diélectrique, transparent, semi cristallin qui présente une grande stabilité thermodynamique, une excellente résistance aux solvants ainsi qu'une très faible perméabilité.

Cette couche de parylène protège les éléments sensibles de la batterie de leur environnement. Cette protection est accrue lorsque cette première couche 25 d'encapsulation est réalisée à partir de parylène N.

Dans un autre mode de réalisation, on dépose une première couche à base de polyimide. Cette couche de polyimide protège les éléments sensibles de la batterie de leur environnement.

Dans un autre mode de réalisation avantageux, la première couche d'encapsulation est 30 constituée d'une première couche de polyimide, de préférence d'environ 1 μm d'épaisseur sur laquelle est déposée une seconde couche de parylène, de préférence d'environ 2 μm d'épaisseur. Cette protection est accrue lorsque cette seconde couche de parylène, de préférence d'environ 2 μm d'épaisseur est réalisée à partir de parylène N. La couche de polyimide associée à la couche de parylène améliore la protection des éléments sensibles 35 de la batterie de leur environnement.

Toutefois, les inventeurs ont observé que cette première couche, lorsqu'elle est à base de parylène, ne présente pas une stabilité suffisante en présence d'oxygène. Lorsque cette première couche est à base de polyimide, elle ne présente pas une étanchéité suffisante, notamment en présence d'eau. Pour ces raisons on dépose une deuxième couche qui

5 enrobe la première couche.

Avantageusement, une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante peut être déposée par une technique de dépôt conformal, telle que le dépôt de couches atomiques (ALD) sur la première couche. Ainsi on obtient un recouvrement conformal de l'ensemble des surfaces accessibles de l'empilement

10 préalablement recouvert de la première couche de recouvrement, de préférence d'une première couche de parylène et/ou de polyimide ; cette deuxième couche est de préférence une couche inorganique. La croissance de la couche déposée par ALD est influencée par la nature du substrat. Une couche déposée par ALD sur un substrat

15 présentant différentes zones de natures chimiques différentes aura une croissance inhomogène, pouvant engendrer une perte d'intégrité de cette deuxième couche de protection. Cette deuxième couche déposée sur la première couche de parylène et/ou de polyimide protège la première couche de parylène et/ou de polyimide contre l'air et améliore la durée de vie de la batterie encapsulée.

Les techniques de dépôt par ALD sont particulièrement bien adaptées pour recouvrir des

20 surfaces présentant une forte rugosité de manière totalement étanche et conforme. Elles permettent de réaliser des couches conformales, exemptes de défauts, tels que des trous (couches dites « pinhole free », exemptes de trous) et représentent de très bonnes barrières. Leur coefficient WVTR est extrêmement faible. Le coefficient WVTR (water vapor transmission rate) permet d'évaluer la perméance à la vapeur d'eau du système

25 d'encapsulation. Plus le coefficient WVTR est faible plus le système d'encapsulation est étanche. A titre d'exemple, une couche d' Al_2O_3 de 100 nm d'épaisseur déposée par ALD présente une perméation à la vapeur d'eau de 0,00034 g/m².d. La deuxième couche de recouvrement peut être en matériau céramique, en matériau vitreux ou en matériau vitrocéramique, par exemple sous forme d'oxyde, de type Al_2O_3 , de nitrure, de

30 phosphates, d'oxynitrure, ou de siloxane. Cette deuxième couche d'encapsulation présente une épaisseur inférieure à 200 nm, de préférence comprise entre 5 nm et 200 nm, plus préférentiellement comprise entre 10 nm et 100 nm, entre 10 nm et 50 nm, et encore plus préférentiellement de l'ordre d'une cinquantaine de nanomètres.

Cette deuxième couche de recouvrement déposée par ALD permet d'une part, d'assurer

35 l'étanchéité de la structure, i.e. d'empêcher la migration de l'eau à l'intérieur de la structure et d'autre part de protéger la première couche de recouvrement, de préférence

de parylène et/ou de polyimide, préférentiellement de parylène de type F, de l'atmosphère afin d'éviter sa dégradation.

Toutefois, ces couches déposées par ALD sont très fragiles mécaniquement et nécessitent une surface d'appui rigide pour assurer leur rôle protecteur. Le dépôt d'une
5 couche fragile sur une surface souple conduirait à la formation de fissures, engendrant une perte d'intégrité de cette couche de protection.

Dans un mode de réalisation, une troisième couche de recouvrement est déposée sur la deuxième couche de recouvrement ou sur un système d'encapsulation **30** formé par un
10 empilement de plusieurs couches comme décrit précédemment, à savoir d'une séquence, de préférence de z séquences du système d'encapsulation avec $z \geq 1$, pour augmenter la protection des cellules batteries de leur environnement externe. Typiquement, cette troisième couche est en polymère, par exemple en silicone (déposé par exemple par imprégnation ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à partir
15 d'hexaméthylsiloxane (HMDSO, n° CAS : 107-46-0)), ou en résine epoxy, ou en parylène, ou en polyimide.

En outre, le système d'encapsulation **30** peut comprendre une succession alternée de couches de parylène et/ou de polyimide, de préférence d'environ 3 μm d'épaisseur, et de
20 couches composées d'une matière électriquement isolante telles que des couches inorganiques déposées de manière conformale par ALD comme décrit précédemment pour créer un système d'encapsulation multi-couches. Afin d'améliorer les performances de l'encapsulation, le système d'encapsulation peut avantageusement comprendre une première couche de parylène et/ou de polyimide, de préférence d'environ 3 μm
25 d'épaisseur, une deuxième couche composée d'une matière électriquement isolante, de préférence une couche inorganique, déposée de manière conformale par ALD sur la première couche, une troisième couche de parylène et/ou de polyimide, de préférence d'environ 3 μm d'épaisseur déposée sur la deuxième couche et une quatrième couche composée d'une matière électriquement isolante déposée de manière conformale par
30 ALD sur la troisième couche.

La batterie ou l'assemblage encapsulé(e) dans cette séquence du système d'encapsulation **30**, de préférence dans z séquences, peut ensuite être revêtu d'une dernière couche de recouvrement de manière à protéger mécaniquement l'empilement
35 ainsi encapsulé et éventuellement lui conférer un aspect esthétique. Cette dernière couche de recouvrement protège et améliore la durée de vie de la batterie.

Avantageusement cette dernière couche de recouvrement est également choisie pour résister à une température élevée, et présente une résistance mécanique suffisante pour protéger la batterie lors de son utilisation ultérieure. Avantageusement, l'épaisseur de cette dernière couche de recouvrement est comprise entre 1 μm et 50 μm . Idéalement, l'épaisseur de cette dernière couche de recouvrement est d'environ 10-15 μm , une telle gamme d'épaisseur permet de protéger la batterie contre l'endommagement mécanique.

Avantageusement, cette dernière couche de recouvrement est déposée sur un système d'encapsulation **30** formé par un empilement de plusieurs couches comme décrit précédemment, à savoir d'une séquence, de préférence de z séquences du système d'encapsulation avec $z \geq 1$, de préférence sur cette succession alternée de couches de parylène et/ou de polyimide, de préférence d'environ 3 μm d'épaisseur et de couches inorganiques déposées de manière conformale par ALD, pour augmenter la protection des cellules batteries de leur environnement externe et les protéger contre l'endommagement mécanique. Cette dernière couche d'encapsulation présente, de préférence, une épaisseur d'environ 10-15 μm . Cette dernière couche de recouvrement est de préférence à base de résine époxy, de polyéthylène naphthalate (PEN), de polyimide, de polyamide, de polyuréthane, de silicone, de silice sol-gel ou de silice organique. Avantageusement, cette dernière couche de recouvrement est déposée par trempage. Typiquement, cette dernière couche est en polymère, par exemple en silicone (déposé par exemple par trempage ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à partir d'hexaméthylsiloxane (HMDSO)), ou en résine epoxy, ou en parylène, ou en polyimide. Par exemple, on peut déposer par injection d'une couche de silicone (épaisseur typique environ 15 μm) pour protéger la batterie contre l'endommagement mécanique. Le système d'encapsulation **30** représenté en figure 1, comprend avantageusement un empilement de plusieurs couches, à savoir d'une séquence, de préférence de z séquences avec $z \geq 1$, comprenant :

- une première couche de recouvrement, de préférence choisi parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide et/ou un mélange de ceux-ci, déposée sur l'empilement de feuilles d'anode et de cathode,
- une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de couches atomiques sur ladite première couche de recouvrement,
- ainsi qu'une dernière couche de recouvrement déposé sur cet empilement de plusieurs couches, de préférence à base de résine époxy, de polyéthylène naphthalate (PEN), de polyimide, de polyamide, de polyuréthane, de silicone, de silice sol-gel ou de silice organique.

Ces matériaux résistent à des températures élevées et la batterie peut ainsi être assemblée aisément par soudure sur des cartes électroniques sans apparition d'une transition vitreuse. Avantageusement, l'encapsulation de la batterie est réalisée sur quatre des six faces de l'empilement. Les couches d'encapsulation entourent la périphérie de l'empilement, le reste de la protection contre l'atmosphère étant assuré par les couches obtenues par les terminaisons.

Après l'étape d'encapsulation, l'empilement ainsi encapsulé est ensuite découpé suivant des plans de coupe permettant d'obtenir des composants de batterie unitaires, avec la mise à nue sur chacun des plans de coupe des connexions anodiques et cathodiques de la batterie, de sorte que le système d'encapsulation revêt quatre des six faces de ladite batterie, de préférence de manière continue, afin que le système puisse être assemblé sans soudure, les deux autres faces de la batterie étant revêtues ultérieurement par les terminaisons.

Dans un mode de réalisation avantageux, l'empilement ainsi encapsulé et découpé lorsqu'il comprend des électrodes poreuses, peut être imprégné, sous atmosphère anhydre, par une phase porteuse d'ions de lithium telle qu'un liquide ionique contenant des sels de lithium, possiblement dilué dans un solvant organique ou un mélange de solvants organiques contenant un sel de lithium pouvant être différent de celui dissous dans le liquide ionique, comme indiqué dans la présente demande. L'imprégnation peut être réalisée par trempage dans une solution électrolytique telle qu'un liquide ionique contenant des sels de lithium, possiblement dilué dans un solvant organique ou un mélange de solvants organiques contenant un sel de lithium pouvant être différent de celui dissous dans le liquide ionique. Le liquide ionique rentre instantanément par capillarité dans les porosités.

Après l'étape d'encapsulation, de découpe et éventuellement d'imprégnation de la batterie, des terminaisons sont ajoutées pour établir les contacts électriques nécessaires au bon fonctionnement de la batterie.

30

5. Terminaisons

Avantageusement, la batterie comprend des terminaisons au niveau où les collecteurs de courant cathodique, respectivement anodique, sont apparents. De préférence, les connexions anodiques et les connexions cathodiques se trouvent sur les côtés opposés de l'empilement. Sur et autour de ces connexions est déposé un système de terminaison. Les connexions peuvent être métallisées à l'aide de techniques de dépôt

35

plasma connu de l'homme du métier, de préférence par ALD et / ou par immersion dans une résine époxy conductrice (chargée à l'argent) et / ou un bain d'étain en fusion. De préférence, les terminaisons sont constituées d'un empilement de couches comprenant successivement une première couche mince de recouvrement électriquement
5 conductrice, de préférence métallique, déposée par ALD, une deuxième couche en résine époxy chargée en argent déposée sur la première couche et une troisième couche à base d'étain déposée sur la deuxième couche. La première couche conductrice déposée par ALD sert à protéger la section de la batterie de l'humidité. Cette première couche conductrice déposée par ALD est optionnelle. Elle permet d'augmenter la durée de vie
10 calendaire de la batterie en réduisant le WVTR au niveau de la terminaison. Cette première couche mince de recouvrement peut notamment être métallique ou à base de nitrure métallique. La seconde couche en résine époxy chargée en argent, permet de procurer de la « souplesse » à la connectique sans rompre le contact électrique lorsque le circuit électrique est soumis à des contraintes thermiques et/ou vibratoires.

15 La troisième couche de métallisation à base d'étain sert à assurer la soudabilité de la batterie.

Dans un autre mode de réalisation, cette troisième couche peut être composée de deux couches de matériaux différents. Une première couche venant au contact de la couche en résine époxy chargée en argent. Cette couche est en nickel et est réalisée par dépôt
20 électrolytique. La couche de nickel sert de barrière thermique et protège le reste du composant de la diffusion pendant les étapes d'assemblage par refusion. La dernière couche, déposée sur la couche de nickel est également une couche de métallisation, préférentiellement en étain pour rendre l'interface compatible des assemblages par refusion. Cette couche d'étain peut être déposée soit par trempage dans un bain d'étain
25 fondu soit par électrodéposition ; ces techniques sont connues en tant que telles.

Pour certains assemblages sur des pistes en cuivre par microcâblage, il peut être nécessaire d'avoir une dernière couche de métallisation en cuivre. Une telle couche peut être réalisée par électrodéposition à la place de l'étain.

Dans un autre mode de réalisation, les terminaisons **40** peuvent être constituées d'un empilement de couches comprenant successivement une couche en résine époxy chargée en argent et une deuxième couche à base d'étain ou de nickel déposée sur la
30 première couche.

Dans un autre mode de réalisation, les terminaisons **40** peuvent être constituées d'un empilement de couches comprenant successivement une couche en résine époxy chargée en argent, une deuxième couche à base de nickel déposée sur la première
35 couche et une troisième couche à base d'étain ou de cuivre.

Dans un mode de réalisation préférentiel, les terminaisons **40** peuvent être constituées de différentes couches qui sont respectivement, de manière non limitative, une couche de polymère conducteur tel qu'une résine époxy chargée à l'argent, une couche de nickel et une couche d'étain.

5

Dans un autre mode de réalisation préférentiel, les terminaisons **40** sont constituées, aux abords des connexions cathodique et anodique, d'un premier empilement de couches comprenant successivement une première couche d'un matériau chargé en graphite, de préférence en résine époxy chargée de graphite, et une deuxième couche comprenant du cuivre métallique obtenue à partir d'une encre chargée en nanoparticules de cuivre déposée sur la première couche. Ce premier empilement des terminaisons est ensuite fritté par lampe flash infra-rouge de manière à obtenir un recouvrement des connexions cathodique et anodique par une couche de cuivre métallique.

10

En fonction de l'utilisation finale de la batterie, les terminaisons peuvent comprendre, de manière additionnelle, un deuxième empilement de couches disposé sur le premier empilement des terminaisons comprenant successivement une première couche d'un alliage étain-zinc déposé, de préférence par trempage dans un bain d'étain-zinc en fusion, afin d'assurer l'étanchéité de la batterie à moindre coût et une deuxième couche à base d'étain pur déposée par électrodéposition ou une deuxième couche comprenant un alliage à base d'argent, de palladium et de cuivre déposée sur cette première couche du deuxième empilement.

15

20

Les terminaisons **40** permettent de reprendre les connections électriques alternativement positives et négatives sur chacune des extrémités de la batterie. Ces terminaisons permettent de réaliser les connections électriques en parallèle entre les différents éléments de batterie. Pour cela, seules les connections cathodiques sortent sur une extrémité, et les connections anodiques sont disponibles sur une autre extrémité.

25

Avantageusement, les connexions anodiques et cathodiques se trouvent sur les côtés opposés de l'empilement.

30

Tous les modes de réalisation relatifs à l'assemblage de la batterie, à l'imprégnation de la batterie assemblée lorsque qu'au moins une électrode poreuse est employée, au dépôt du système d'encapsulation et des terminaisons décrits ci-dessus peuvent être combinés indépendamment les uns des autres entre eux, du moment que cette combinaison est réaliste pour l'homme du métier.

35

Exemples

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

5 Exemple 1 : fabrication d'une couche d'électrolyte de phosphate lithié / PEO

1. Préparation d'une suspension de nanoparticules d'électrolyte solide recouvertes de polymère conducteur ionique

10 a. Réalisation d'une suspension de nanoparticules de Li_3PO_4

Deux solutions ont été préparées :

11,44 g de CH_3COOLi , $2\text{H}_2\text{O}$ ont été dissouts dans 112 ml d'eau, puis 56 ml d'éthanol ont été ajoutés sous vive agitation au milieu afin d'obtenir une solution A.

15 4,0584g de H_3PO_4 ont été dilués dans 105,6 ml d'eau, puis 45,6 ml d'éthanol ont été ajoutés à cette solution afin d'obtenir une seconde solution appelée ci-après solution B.

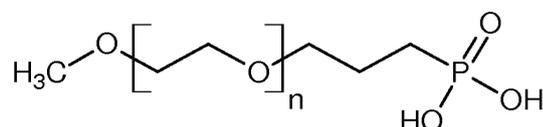
La solution B a ensuite été ajoutée, sous vive agitation, à la solution A.

20 La solution obtenue, parfaitement limpide après disparition des bulles formées au cours du mélange, a été ajoutée à 1,2 litres d'acétone sous action d'un homogénéiseur de type Ultraturrax™ afin d'homogénéiser le milieu. On a immédiatement observé une précipitation blanche en suspension dans la phase liquide.

25 Le milieu réactionnel a été homogénéisé pendant 5 minutes puis a été maintenu 10 minutes sous agitation magnétique. On a laissé décanter pendant 1 à 2 heures. Le surnageant a été écarté puis la suspension restante a été centrifugée 10 minutes à 6000 rpm. Ensuite on a ajouté 300 ml d'eau pour remettre le précipité en suspension (utilisation d'une sonotrode, agitation magnétique). La suspension colloïdale ainsi obtenue comprend des nanoparticules de Li_3PO_4 à une concentration de 10 g/L.

30 b. Réalisation d'une suspension colloïdale de nanoparticules de Li_3PO_4 fonctionnalisées par du PEO

Les nanoparticules d'électrolyte précédemment obtenues en suspension à une concentration de 10 g/L ont ensuite été fonctionnalisées par du methoxy-PEO5000-phosphonate (CAS : 911391-95-2 avec $n= 114$).



Une solution aqueuse de cette molécule a été ajoutée à une suspension colloïdale de nanoparticules d'électrolyte.

Après avoir ajouté cette solution à la suspension colloïdale de nanoparticules d'électrolyte, le milieu réactionnel a été laissé sous agitation pendant 1 heure à 70°C afin
5 que les groupements phosphonates se greffent à la surface des nanoparticules d'électrolyte de Li_3PO_4 .

Les nanoparticules ainsi fonctionnalisées ont ensuite été purifiées par des cycles de centrifugation et redispersion successives de manière à séparer les particules fonctionnalisées des molécules n'ayant pas réagi présentes dans le surnageant. Après
10 centrifugation, le surnageant a été éliminé. Le culot comprenant les particules fonctionnalisées a été redispersé dans une quantité de solvant permettant d'atteindre l'extrait sec souhaité.

2. Fabrication d'une couche d'anode

15 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. 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 **12** par électrophorèse des nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
20 contenues dans la suspension ; cette couche a été déposée sur les deux faces d'un premier substrat conducteur d'épaisseur de 1 μm ; elle a été séchée et ensuite été traitée thermiquement à environ 600°C. Cette couche d'anode **12** était une couche dite « dense », ayant subi une étape de consolidation thermique qui conduit à l'augmentation de la densité de la couche.

25 L'anode a ensuite été revêtue d'un revêtement protecteur de Li_3PO_4 d'une épaisseur de 10 nm déposé par ALD.

3. Fabrication d'une couche de cathode

30 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. Le broyage de la suspension a été réalisé de manière à obtenir une suspension stable 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
35 contenues dans la suspension décrite ci-dessus, sous la forme d'un film mince déposé sur les deux faces d'un deuxième substrat conducteur ; cette couche de cathode d'épaisseur de 1 μm a ensuite été traitée thermiquement à environ 600°C. Cette couche

de cathode était une couche dite « dense », ayant subie une étape de consolidation thermique qui conduit à l'augmentation de la densité de la couche.

La cathode a ensuite été revêtue d'un revêtement protecteur de Li_3PO_4 d'une épaisseur de 10 nm déposé par ALD.

5

4. Fabrication d'une couche d'électrolyte de phosphate lithié / PEO

Les nanoparticules ainsi fonctionnalisées en suspension à 10g/L dans l'éthanol ont été déposées par électrophorèse sur le premier (respectivement deuxième) substrat conducteur préalablement recouvert d'une couche d'anode **12** comme indiqué précédemment au point 2 de l'exemple ci-dessus, respectivement de cathode comme
10 indiqué précédemment au point 3 de l'exemple ci-dessus, en appliquant entre le substrat et une contre-électrode, tous deux immergés dans la suspension colloïdale, une tension de 45 V jusqu'à obtenir une couche de 1,4 μm d'épaisseur.

La couche ainsi obtenue a été séchée.

15

5. Fabrication d'une batterie comprenant un électrolyte selon l'invention

L'anode obtenue à l'exemple 1.2 et la cathode obtenue à l'exemple 1.3 ont été empilées sur leurs faces d'électrolyte et l'ensemble a été maintenu sous pression à 50 MPa pendant 15 minutes à 200 °C ; on a ainsi obtenu une batterie à ions de lithium qui a pu
20 être chargée et déchargée en nombreux cycles.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un électrolyte solide (13, 23), de préférence en couche mince, pour batterie à ions de lithium ou supercondensateur, déposé sur une électrode (12, 22), comprenant les étapes de :
 - a. approvisionnement d'un substrat conducteur (11, 21), préalablement recouvert d'une couche d'un matériau pouvant servir comme électrode (« couche d'électrode »),
 - b. dépôt sur ladite couche d'électrode d'une couche d'électrolyte (13, 23), de préférence par électrophorèse ou par dip-coating, à partir d'une suspension de particules cœur-écorce comprenant comme cœur, une particule d'un matériau pouvant servir comme électrolyte et/ou d'isolant électronique, sur laquelle se trouve greffée une écorce comprenant du PEO ;
 - c. Séchage de la couche d'électrolyte (13, 23) ainsi obtenue, de préférence sous un flux d'air ;
 - d. optionnellement, densification de ladite couche d'électrolyte par compression mécanique et/ou traitement thermique.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la taille moyenne D_{50} des particules primaires cœur est inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 50 nm et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 30 nm.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel lesdites particules cœur sont obtenues par synthèse hydrothermale ou solvothermale.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'épaisseur de l'écorce des particules cœur-écorce est comprise entre 1 nm et 100 nm.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la couche d'électrolyte obtenue à l'étape c) ou d) a une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence d'environ 6 μm .
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le PEO présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 7000 g/mol, de préférence d'environ 5000 g/mol.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'extrait sec de la suspension de particules cœur-écorce utilisée à l'étape b) est inférieur à 30% massique.
- 5 8. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la fabrication d'électrolytes solides, de préférence en couche mince, dans des dispositifs électroniques, électriques ou électrotechniques, et de préférence dans des dispositifs sélectionnés dans le groupe formé par : les batteries, les condensateurs, les supercondensateurs, les capacités, les résistances, les inductances, les transistors.
- 10
9. Electrolyte, de préférence en couche mince, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 15 10. Electrolyte, de préférence en couche mince, selon la revendication 9, comprenant un électrolyte solide et du PEO caractérisé en ce qu'il présente un rapport volumique électrolyte solide / PEO supérieur à 35%, de préférence supérieure à 50%, de préférence supérieure à 60 %, et encore plus préférentiellement supérieur à 70%.
- 20
11. Electrolyte, de préférence en couche mince, selon la revendication 9 ou 10, caractérisée en ce qu'il présente une porosité inférieure à 20 %, de préférence inférieure à 15 %, encore plus préférentiellement inférieure à 10 %.
- 25 12. Dispositif électrochimique comprenant au moins un électrolyte solide, de préférence en couche mince, selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10 ou 11, de préférence une batterie à ions de lithium ou un supercondensateur.
- 30 13. Procédé de fabrication d'une batterie (1) à ions de lithium mettant en œuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, et comprenant les étapes de :
- 35
- i. Approvisionnement d'au moins deux substrats conducteurs (11, 21) pouvant servir comme collecteurs de courant de la batterie, préalablement recouvert d'une couche d'un matériau pouvant servir comme anode et respectivement comme cathode (« couche d'anode » (12) respectivement « couche de cathode » (22)), et étant recouverts sur au moins une partie d'au moins une de leurs faces d'une couche de cathode, respectivement d'anode,

- ii. Approvisionnement d'une suspension colloïdale comprenant des nanoparticules cœur-écorce comprenant comme cœur, une particule d'un matériau pouvant servir comme électrolyte et/ou d'isolant électronique, sur laquelle se trouve greffée une écorce comprenant du PEO,
- 5 iii. Dépôt d'une couche d'électrolyte (13, 23), de préférence par électrophorèse ou par dip-coating, à partir d'une suspension de particules cœur-écorce obtenue à l'étape ii), sur la couche de cathode, et/ou d'anode obtenue à l'étape i), pour obtenir une première et/ou une deuxième structure intermédiaire,
- 10 iv. Séchage de la couche ainsi obtenue à l'étape iii), de préférence sous un flux d'air,
- v. Réalisation d'un empilement à partir de ladite première et/ou deuxième structure intermédiaire pour obtenir un empilement de type « substrat / anode / électrolyte / cathode / substrat »:
- 15
 - soit en déposant une couche d'anode **12** sur ladite première structure intermédiaire,
 - soit en déposant une couche de cathode **22** sur ladite deuxième structure intermédiaire,
 - soit en superposant ladite première structure intermédiaire et ladite
- 20 deuxième structure intermédiaire de manière à ce que les deux couches d'électrolyte soient posées l'une sur l'autre,
- vi. Densification de l'empilement obtenu à l'étape précédente par compression mécanique et/ou traitement thermique de l'empilement conduisant à l'obtention d'une batterie.
- 25
14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel la cathode est une électrode dense ou une électrode dense revêtue par ALD ou par voie chimique en solution CSD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,
- 30 ou une électrode poreuse, ou une électrode poreuse revêtue par ALD ou par voie chimique en solution CSD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,
- 35 ou, de préférence, une électrode mésoporeuse, ou une électrode mésoporeuse revêtue par ALD ou par voie chimique en solution CSD d'une couche isolante électroniquement,

de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,

et/ou dans lequel l'anode est une électrode dense

5 ou une électrode dense revêtue par ALD ou par voie chimique en solution CSD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,

ou une électrode poreuse

10 ou une électrode poreuse revêtue par ALD ou par voie chimique en solution CSD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,

ou, de préférence, une électrode mésoporeuse,

15 ou une électrode mésoporeuse revêtue par ALD ou par voie chimique en solution CSD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique.

20 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, dans lequel après l'étape vi) :

- on dépose successivement, de manière alternée, sur la batterie :

25 o au moins une première couche de parylène et/ou polyimide sur ladite batterie,

o au moins une deuxième couche composée d'une matière électriquement isolante par ALD (Atomic Layer Deposition) sur ladite première couche de parylène et/ou polyimide,

30 o et sur la succession alternée d'au moins une première et d'au moins une deuxième couche est déposée une couche permettant de protéger la batterie contre l'endommagement mécanique de la batterie, de préférence en silicone, en résine époxy ou en parylène, formant ainsi, un système d'encapsulation de la batterie,

35 - on découpe selon deux plans de coupe, la batterie ainsi encapsulée pour mettre à nue sur chacun des plans de coupes des connexions anodiques et cathodiques de la batterie, de sorte que le système d'encapsulation revêt quatre des six faces de ladite batterie, de préférence de manière continue,

- on dépose successivement, sur et autour, de ces connexions anodiques et cathodiques (50) :

- une première couche électriquement conductrice, optionnelle, de préférence déposée par ALD,
 - une seconde couche à base de résine époxy chargée à l'argent, déposée sur la première couche électriquement conductrice, et
 - 5 ○ une troisième couche à base de nickel, déposée sur la deuxième couche, et
 - une quatrième couche à base d'étain ou de cuivre, déposée sur la troisième couche.
- 10 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, dans lequel après l'étape vi) :
- on dépose successivement, de manière alternée, sur la batterie, un système d'encapsulation (30) formé par une succession de couches, à savoir une séquence, de préférence de z séquences, comprenant :
 - 15 • une première couche de recouvrement, de préférence choisi parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide et/ou un mélange de ceux-ci, déposée sur l'empilement assemblé,
 - une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de couches atomiques sur ladite première couche de recouvrement,
 - 20 • cette séquence pouvant être répétée z fois avec $z \geq 1$,
 - on dépose une dernière couche de recouvrement sur cette succession de couches d'un matériau choisi parmi la résine époxy, le polyéthylène naphthalate (PEN), le polyimide, le polyamide, le polyuréthane, le silicone, la silice sol-gel ou la silice organique,
 - 25 - on découpe selon deux plans de coupe, la batterie ainsi encapsulée pour mettre à nue sur chacun des plans de coupes des connexions anodiques et cathodiques de la batterie, de sorte que le système d'encapsulation revêt quatre des six faces de ladite batterie, de préférence de manière continue,
 - 30 - on dépose successivement, sur et autour, de ces connexions anodiques et cathodiques (50) :
 - une première couche d'un matériau chargé en graphite, de préférence en résine époxy chargée de graphite,
 - 35

- une deuxième couche comprenant du cuivre métallique obtenue à partir d'une encre chargée en nanoparticules de cuivre déposée sur la première couche,
 - on traite thermiquement les couches obtenues, de préférence par lampe flash infra-rouge, de manière à obtenir un recouvrement des connexions cathodique et anodique par une couche de cuivre métallique,
 - éventuellement, on dépose successivement, sur et autour, de cette couche de cuivre métallique :
 - une première couche d'un alliage étain-zinc déposé, de préférence par trempage dans un bain d'étain-zinc en fusion, afin d'assurer l'étanchéité de la batterie à moindre coût, et
 - une deuxième couche à base d'étain pur déposée par électrodéposition ou une deuxième couche comprenant un alliage à base d'argent, de palladium et de cuivre déposée sur cette première couche d'un alliage étain-zinc.
17. Procédé selon la revendication 15, dans lequel les connexions anodiques et cathodiques (50) se trouvent sur les côtés opposés de l'empilement.
18. Batterie à ions de lithium (1) susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16.

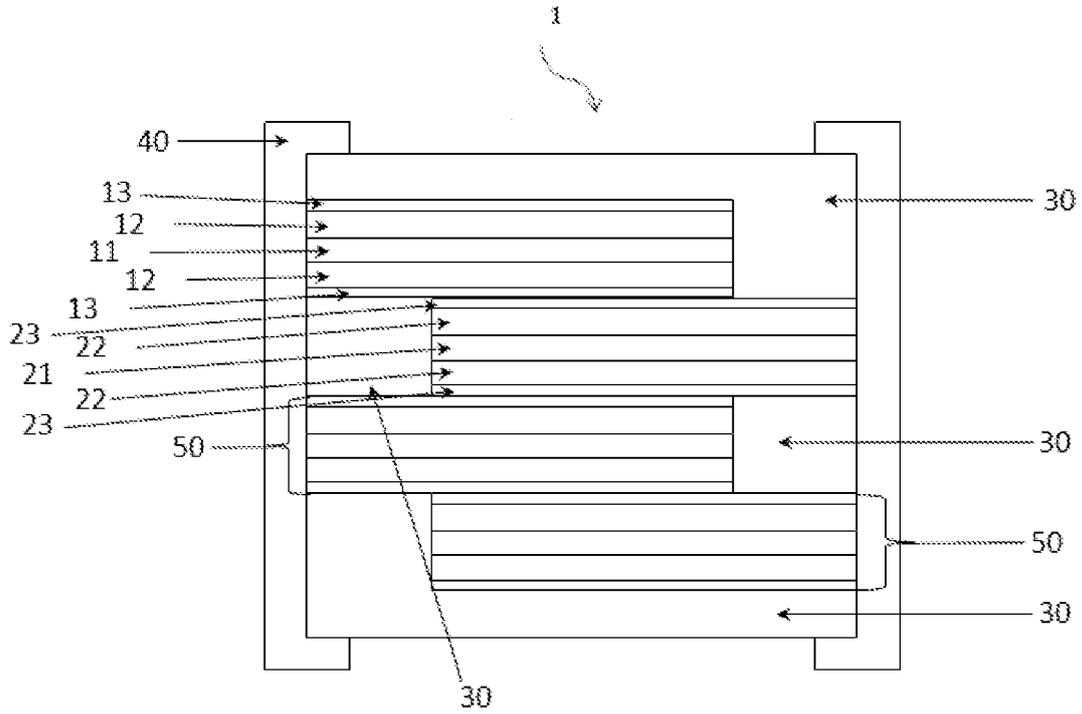


Figure 1

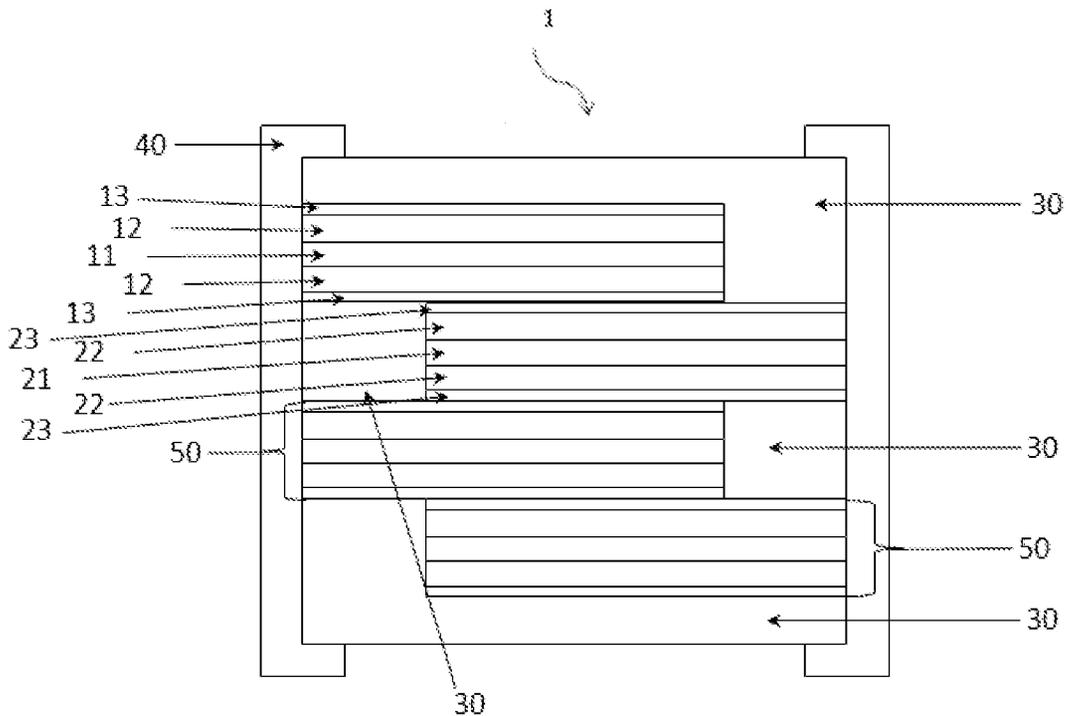


Figure 1