

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 24.12.19.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 25.06.21 Bulletin 21/25.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : I-TEN Société anonyme à conseil d'administration — FR.

72 Inventeur(s) : GABEN Fabien et CAYREFOURCQ Ian.

73 Titulaire(s) : I-TEN Société anonyme à conseil d'administration.

74 Mandataire(s) : IXAS CONSEIL.

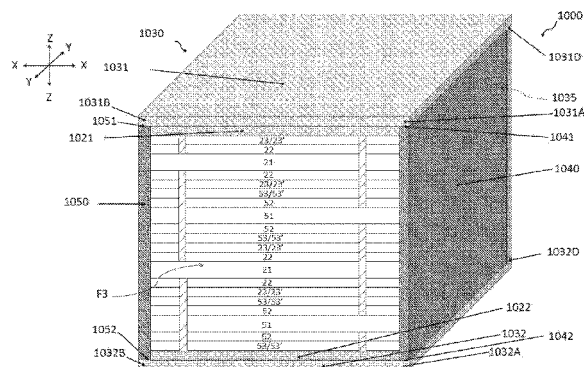
54 Dispositif électrochimique de type batterie possédant une durée de vie améliorée, comprenant des moyens d'étanchéité et de conduction électrique perfectionnés, et son procédé de fabrication.

57 Cette batterie comprend un empilement (I) alterné entre au moins une anode (20) et au moins une cathode (50), un système d'encapsulation dit primaire (1020) recouvrant quatre des six faces dudit empilement (I), au moins un organe de contact anodique (1040), apte à assurer le contact électrique entre l'empilement et un élément conducteur externe, au moins un organe de contact cathodique (1050), apte à assurer le contact électrique entre l'empilement et un élément conducteur externe.

Selon l'invention la batterie comprend en outre un système d'encapsulation dit additionnel (1030), ce système d'encapsulation additionnel comprenant deux couches frontales (1031, 1032), dont chacune recouvre une couche frontale respective (1021, 1022) du système d'encapsulation primaire, ainsi que deux couches latérales (1033, 1035) dont chacune recouvre une couche latérale (1023, 1025) respective, dépourvue d'organe de contact, du système d'encapsulation primaire, chacune desdites deux couches frontales (1031, 1032) du système d'encapsulation additionnel (1030) recouvrant en outre les extrémités frontales (1041, 1042, 1051, 1052) respectivement des organes de contact anodique et des organes de contact cathodique, et chacune des couches frontales (1031, 1032) du système

d'encapsulation additionnel formant une continuité de surfaces avec les couches latérales (1033, 1035) dudit système d'encapsulation additionnel.

Figure pour l'abrégé : Fig. 6.



Description

Titre de l'invention : Dispositif électrochimique de type batterie possédant une durée de vie améliorée, comprenant des moyens d'étanchéité et de conduction électrique perfectionnés, et son procédé de fabrication

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte à des dispositifs électrochimiques, de type batteries. Elle peut tout particulièrement être appliquée aux batteries à ions de lithium. L'invention concerne une nouvelle architecture de batteries, qui confère à ces dernières des propriétés d'étanchéité, de conduction électrique et une durée de vie améliorées. L'invention vise également un procédé de fabrication de ces batteries.

Etat de la technique

[0002] Certains types de batteries, et en particulier certains types de batteries en couches minces, doivent être encapsulés pour être durables car l'oxygène et l'humidité les dégradent. En particulier, les batteries à ions de lithium sont très sensibles à l'humidité. Le marché demande une durée de vie supérieure à 10 ans ; il faut pouvoir disposer d'une encapsulation qui permet de garantir cette durée de vie.

[0003] Les batteries à ions de lithium en couches minces sont des empilements multicouches qui comprennent des couches d'électrodes et d'électrolyte dont l'épaisseur est typiquement comprise entre environ un μm et une dizaine de μm . Elles peuvent comprendre un empilement de plusieurs cellules élémentaires. On observe que ces batteries sont sensibles à l'autodécharge. En fonction du positionnement des électrodes, notamment de la proximité des bords des électrodes pour les batteries multicouches et de la propreté des découpes, un courant de fuite peut apparaître sur les extrémités, un court-circuit rampant qui diminue la performance de la batterie. Ce phénomène est exacerbé si le film d'électrolyte est très mince.

[0004] Ces batteries à ions de lithium entièrement solides en couches minces utilisent le plus souvent des anodes comportant une couche de lithium métallique. On observe que les matériaux d'anode présentent une forte variation de leur volume pendant les cycles de charge et décharge de la batterie. En effet, lors d'un cycle de charge et de décharge, une partie du lithium métallique est transformée en ions de lithium qui s'insèrent dans la structure des matériaux de cathode, ce qui s'accompagne d'une réduction du volume de l'anode. Cette variation cyclique du volume peut détériorer les contacts mécaniques et électriques entre les couches d'électrodes et d'électrolyte. Cela diminue les performances de la batterie au cours de sa vie.

- [0005] La variation cyclique du volume des matériaux d'anode induit également une variation cyclique du volume des cellules des batteries. Elle engendre ainsi des contraintes cycliques sur le système d'encapsulation, susceptibles d'amorcer des fissures qui sont à l'origine de la perte d'étanchéité (ou même d'intégrité) du système d'encapsulation. Ce phénomène est une autre cause de la diminution des performances de la batterie au cours de sa vie
- [0006] En effet, les matériaux actifs des batteries à ions de lithium sont très sensibles à l'air et en particulier à l'humidité. Les ions de lithium mobiles réagissent spontanément avec des traces d'eau pour former du LiOH, conduisant à un vieillissement calendaire des batteries. La quantité de lithium ayant réagi avec l'eau n'est plus disponible pour le stockage d'énergie, ce qui diminue la capacité de la batterie par un vieillissement prématuré. De ce fait, le plus grand soin doit être apporté pendant la fabrication des batteries afin de rester dans des conditions parfaitement anhydres. De même, afin de garantir leur durée de vie calendaire, les batteries sont protégées de l'environnement externe par une encapsulation hermétique qui évite la perméation d'eau susceptible d'induire une nouvelle perte de capacité de la batterie.
- [0007] La perméation de l'eau à travers cette structure d'encapsulation est un phénomène bien connu. L'étanchéité d'une encapsulation est habituellement exprimée en taux de transmission de la vapeur d'eau (appelé Water Vapor Transmission Rate et abrégé WVTR en anglais). Ce taux dépend des matériaux utilisés, de leur mode de fabrication et de leurs épaisseurs.
- [0008] La qualité de l'encapsulation est d'une importance capitale pour les batteries à ions de lithium.
- [0009] Par ailleurs, tous les matériaux à insertion et électrolytes conducteurs des ions de lithium ne sont pas réactifs au contact de l'humidité. A titre d'exemple, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ne se détériore pas au contact de l'atmosphère ou de traces d'eau. En revanche, dès qu'il est chargé en lithium sous forme $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec $x > 0$, alors le surplus de lithium inséré (x) est, quant à lui, sensible à l'atmosphère et réagit spontanément avec les traces d'eau pour former du LiOH. Le lithium ayant réagi n'est alors plus disponible pour le stockage d'électricité, induisant une perte de capacité de la batterie.
- [0010] Pour éviter l'exposition des matériaux actifs de la batterie à ions de lithium à l'air et à l'eau et empêcher ce type de vieillissement, il est essentiel de la protéger par un système d'encapsulation. De nombreux systèmes d'encapsulation pour des batteries en couches minces sont décrits dans la littérature.
- [0011] Le document US 2002 / 0 071 989 décrit un système d'encapsulation d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant un empilement d'une première couche d'un matériau diélectrique choisi parmi l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), le nitrure de silicium (Si_3N_4), le carbure de silicium (SiC), l'oxyde de tantale (Ta_2O_5) et le

carbone amorphe, d'une seconde couche d'un matériau diélectrique et d'une couche d'étanchéité disposée sur la seconde couche et recouvrant la totalité de la batterie.

- [0012] Le document US 5 561 004 décrit plusieurs systèmes de protection d'une batterie à ions de lithium en couches minces. Un premier système proposé comprend une couche de parylène recouverte d'un film d'aluminium déposée sur les composants actifs de la batterie. Toutefois, ce système de protection contre la diffusion de l'air et de la vapeur d'eau n'est efficace que pendant environ un mois. Un deuxième système proposé comprend des couches alternées de parylène (500 nm d'épaisseur) et de métal (environ 50 nm d'épaisseur). Le document précise qu'il est préférable de revêtir ces batteries encore d'une couche d'époxy durcie aux ultraviolets (UV) de manière à réduire la vitesse de dégradation de la batterie par des éléments atmosphériques.
- [0013] Selon l'état de la technique la plupart des batteries à ions de lithium sont encapsulées dans des feuilles de polymère métallisées (appelées « pouch ») refermées autour de la cellule batterie et thermoscellées au niveau des rubans (appelés « tabs ») de connectique. Ces emballages sont relativement souples et les connections positive et négative de la batterie sont alors noyées dans le polymère thermo-scellé qui a servi à refermer l'emballage autour de la batterie. Toutefois, cette soudure entre les feuilles de polymère n'est pas totalement étanche aux gaz de l'atmosphère, les polymères servant à thermo-sceller la batterie sont assez perméables aux gaz de l'atmosphère. On observe que la perméabilité augmente avec la température, ce qui accélère le vieillissement.
- [0014] Cependant la surface de ces soudures exposées à l'atmosphère reste très faible, et le reste du packaging est constitué de feuilles d'aluminium prises en sandwich entre ces feuilles de polymère. En général, deux feuilles d'aluminium sont associées afin de minimiser les effets liés à la présence de trous, de défauts dans chacune de ces feuilles d'aluminium. La probabilité pour que deux défauts, sur chacun des feuillets soient alignés est fortement réduite.
- [0015] Ces technologies de packaging permettent de garantir environ 10 à 15 ans de durée de vie calendaire pour une batterie de 10 Ah de 10 x 20 cm² de surface, dans des conditions normales d'utilisation. Si la batterie est exposée à une température élevée, cette durée de vie peut se réduire à moins de 5 ans ; cela reste insuffisant pour de nombreuses applications. Des technologies similaires peuvent être utilisées pour d'autres composants électroniques, tels que des condensateurs, des composants actifs.
- [0016] En conséquence, il existe un besoin pour des systèmes et des procédés d'encapsulation de batteries en couches minces et d'autres composants électroniques, qui protègent le composant contre l'air, l'humidité et les effets de la température. Plus particulièrement il existe un besoin pour des systèmes et procédés d'encapsulation des batteries à ions de lithium en couches minces, qui les protègent contre l'air et l'humidité ainsi que contre leur détérioration lorsque la batterie est soumise à des cycles de charge

et de décharge. Le système d'encapsulation doit être étanche et hermétique, doit envelopper et recouvrir totalement le composant ou la batterie, doit être suffisamment souple pour pouvoir accompagner des légers changements de dimensions (« respirations ») de la cellule batterie, et doit également permettre de séparer galvaniquement les bords d'électrodes de signes opposés afin d'éviter tout court-circuit rampant.

[0017] Un objectif de la présente invention est de remédier au moins en partie aux inconvénients de l'art antérieur évoqués ci-dessus.

[0018] Un autre objectif de la présente invention est de proposer des batteries à ions de lithium dotées d'une durée de vie très élevée et présentant une faible autodécharge.

[0019] Elle vise en particulier à proposer un procédé, qui permet de fabriquer de manière simple, facile à mettre en œuvre, fiable et rapide des dispositifs électroniques ou électrochimiques, tels que des batteries, présentant une durée de vie très élevée. Elle vise en particulier à proposer un procédé qui diminue le risque de court-circuit, et qui permet notamment, de fabriquer un dispositif électrochimique, tel qu'une batterie présentant une faible autodécharge et une durée de vie très élevée.

Objets de l'invention

[0020] Au moins un des objectifs ci-dessus est atteint par l'intermédiaire d'au moins l'un des objets selon l'invention tels que présentés ci-après. La présente invention propose comme premier objet une batterie (1000), ladite batterie comprenant :

[0021] – un empilement (I) alterné entre au moins une anode (20) et au moins une cathode (50), chacune constituée d'un empilement de couches minces et dans lequel l'anode (20) comprend

- au moins un substrat collecteur de courant anodique (21),
- au moins une couche mince d'un matériau actif d'anode (22), et
- éventuellement une couche mince d'un matériau d'électrolyte (23) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (23'),

[0022] et dans lequel empilement la cathode (50) comprend

[0023] • au moins un substrat collecteur de courant cathodique (51),

- au moins une couche mince d'un matériau actif de cathode (52), et

[0024] éventuellement une couche mince d'un matériau d'électrolyte (53) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (53'),

[0025] de sorte que ledit empilement comprend successivement au moins un substrat collecteur de courant anodique (21), au moins une couche mince d'un matériau actif d'anode (22), au moins une couche mince d'un matériau d'électrolyte (23, 53) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (23', 53'), au moins une couche mince d'un matériau actif de cathode (52), et au moins un substrat collecteur de courant cathodique (51),

- [0026] ledit empilement (I) définissant six faces, à savoir
- [0027] - deux faces dites frontales (F1, F2) mutuellement opposées, en particulier mutuellement parallèles, globalement parallèles aux couches minces de matériau actif d'anode (22), aux couches minces de matériau d'électrolyte (23, 53) ou de séparateur imprégné d'un électrolyte (23', 53'), et aux couches minces de matériau actif de cathode (52),
- [0028] - ainsi que quatre faces dites latérales (F3, F4, F5, F6) deux à deux mutuellement opposées, en particulier deux à deux mutuellement parallèles,
- [0029] - un système d'encapsulation dit primaire (1020) recouvrant quatre des six faces dudit empilement (I), ce système d'encapsulation comprenant deux couches d'encapsulation frontales (1021, 1022) recouvrant tout ou partie desdites faces frontales (F1, F2), ainsi que deux couches d'encapsulation latérales (1023, 1025) recouvrant tout ou partie de deux desdites faces latérales (F3, F5), les couches d'encapsulation latérales étant de préférence mutuellement opposées, en particulier mutuellement parallèles,
- [0030] - au moins un organe de contact anodique (1040), apte à assurer le contact électrique entre l'empilement et un élément conducteur externe, ledit organe de contact anodique recouvrant au moins en partie une première (F4) des deux faces latérales (F4, F6) non recouvertes par le système d'encapsulation primaire (1020), ladite première face (F4) définissant au moins une zone de connexion anodique,
- [0031] - au moins un organe de contact cathodique (1050), apte à assurer le contact électrique entre l'empilement et un élément conducteur externe, ledit organe de contact cathodique recouvrant au moins en partie une deuxième (F6) des deux faces latérales non recouvertes par le système d'encapsulation primaire (1020), ladite deuxième face (F6) définissant au moins une zone de connexion cathodique,
- [0032] lesdits organes de contact anodique (1040) et cathodique (1050) étant, de préférence, mutuellement opposés, en particulier mutuellement parallèles,
- [0033] ladite batterie étant caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un système d'encapsulation dit additionnel (1030), ce système d'encapsulation additionnel comprenant deux couches frontales (1031, 1032), dont chacune recouvre une couche frontale respective (1021, 1022) du système d'encapsulation primaire, ainsi que deux couches latérales (1033, 1035) dont chacune recouvre une couche latérale (1023, 1025) respective, dépourvue d'organe de contact, du système d'encapsulation primaire,
- [0034] - chacune desdites deux couches frontales (1031, 1032) du système d'encapsulation additionnel (1030) recouvrant en outre les extrémités frontales (1041, 1042, 1051, 1052) respectivement des organes de contact anodique et des organes de contact cathodique,
- [0035] - chacune des couches frontales (1031, 1032) du système d'encapsulation additionnel

formant une continuité de surfaces avec les couches latérales (1033, 1035) dudit système d'encapsulation additionnel.

- [0036] Avantageusement, chacune des deux couches frontales du système d'encapsulation additionnel délimite deux bords saillants (1031A, 1031B, 1032A, 1032B) dont chacun fait saillie par rapport à la couche frontale respective du système d'encapsulation primaire, selon un axe latéral X de l'empilement, chaque bord saillant recouvrant une extrémité respective de l'organe de contact anodique ou de l'organe de contact cathodique.
- [0037] Avantageusement, chacune des deux couches frontales du système d'encapsulation additionnel délimite deux rives saillantes (1031C, 1031D, 1032C, 1032D) dont chacune fait saillie, selon un autre axe latéral Y empilement, à la fois par rapport à la couche frontale respective du système d'encapsulation primaire et par rapport aux organes de contact anodique et cathodique, les dites rives saillantes assurant ladite continuité de surfaces entre les couches frontales les couches latérales du système d'encapsulation additionnel.
- [0038] Avantageusement, les extrémités frontales (1041, 1042, 1051, 1052) des organes de contact respectivement anodique et cathodique, affleurent les couches frontales (1021, 1022) du système d'encapsulation primaire (1020).
- [0039] Avantageusement, le système d'encapsulation primaire (1020), comprend au moins une première couche de recouvrement, de préférence choisie parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide, la silice sol-gel, la silice organique et/ou un mélange de ceux-ci, disposée sur l'empilement (I).
- [0040] Avantageusement, l'organe de contact anodique (1040) et l'organe de contact cathodique (1050) comprend une première couche de connexion électrique de matériau chargé en particules électriquement conductrices et une deuxième couche de connexion électrique comprenant une feuille métallique, ou une couche métallique, disposée sur la première couche de connexion électrique.
- [0041] Avantageusement, le système d'encapsulation additionnel (1030) comprend une couche d'encapsulation choisie parmi les verres, les céramiques et les vitrocéramiques. Avantageusement, les verres, les céramiques et les vitrocéramiques de la couche d'encapsulation sont choisis parmi :
- [0042] – les verres à bas point de fusion, de préférence choisi parmi $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ et PbO-SiO_2 ,
 – des oxydes et/ou des nitrures et/ou du Ta_2O_5 et/ou de l'alumine (Al_2O_3) et/ou des oxynitrures et/ou du SixNy et/ou SiO_2 et/ou SiON et/ou du Silicium amorphe et/ou du SiC.
- [0043] La présente invention propose comme second objet un procédé de fabrication d'une batterie, ladite batterie comprenant :

- [0044] – un empilement (I) alterné entre au moins une anode (20) et au moins une cathode (50), chacune constituée d'un empilement de couches minces et dans lequel l'anode (20) comprend
- au moins un substrat collecteur de courant anodique (21),
 - au moins une couche mince d'un matériau actif d'anode (22), et
 - éventuellement une couche mince d'un matériau d'électrolyte (23) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (23'),
- [0045] et dans lequel empilement la cathode (50) comprend
- [0046] • au moins un substrat collecteur de courant cathodique (51),
- [0047] • au moins une couche mince d'un matériau actif de cathode (52), et
- [0047] éventuellement une couche mince d'un matériau d'électrolyte (53) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (53'),
- [0048] de sorte que ledit empilement comprend successivement au moins un substrat collecteur de courant anodique (21), au moins une couche mince d'un matériau actif d'anode (22), au moins une couche mince d'un matériau d'électrolyte (23, 53) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (23', 53'), au moins une couche mince d'un matériau actif de cathode (52), et au moins un substrat collecteur de courant cathodique (51),
- [0049] ledit empilement (I) définissant six faces, à savoir
- [0050] - deux faces dites frontales (F1, F2) mutuellement opposées, en particulier mutuellement parallèles, globalement parallèles aux couches minces de matériau actif d'anode (22), aux couches minces de matériau d'électrolyte (23, 53) ou de séparateur imprégné d'un électrolyte (23', 53'), et aux couches minces de matériau actif de cathode (52),
- [0051] - ainsi que quatre faces dites latérales (F3, F4, F5, F6) deux à deux mutuellement opposées, en particulier deux à deux mutuellement parallèles,
- [0052] - un système d'encapsulation dit primaire (1020) recouvrant quatre des six faces dudit empilement (I), ce système d'encapsulation comprenant deux couches d'encapsulation frontales (1021 1022) recouvrant tout ou partie desdites faces frontales (F1, F2), ainsi que deux couches d'encapsulation latérales (1023, 1025) recouvrant tout ou partie de deux desdites faces latérales (F3, F5), les couches d'encapsulation latérales étant de préférence mutuellement opposées, en particulier mutuellement parallèles,
- [0053] - au moins un organe de contact anodique (1040), apte à assurer le contact électrique entre l'empilement et un élément conducteur externe, ledit organe de contact anodique recouvrant au moins en partie une première (F4) des deux faces latérales (F4, F6) non recouvertes par le système d'encapsulation primaire (1020), ladite première face (F4) définissant au moins une zone de connexion anodique,

- [0054] - au moins un organe de contact cathodique (1050), apte à assurer le contact électrique entre l'empilement et un élément conducteur externe, ledit organe de contact cathodique recouvrant au moins en partie une deuxième (F6) des deux faces latérales non recouvertes par le système d'encapsulation primaire (1020), ladite deuxième face (F6) définissant au moins une zone de connexion cathodique,
- [0055] lesdits organes de contact anodique (1040) et cathodique (1050) étant, de préférence, mutuellement opposés, en particulier mutuellement parallèles,
- [0056] ladite batterie comprenant en outre un système d'encapsulation dit additionnel (1030), ce système d'encapsulation additionnel comprenant deux couches frontales (1031, 1032), dont chacune recouvre une couche frontale respective (1021, 1022) du système d'encapsulation primaire, ainsi que deux couches latérales (1033, 1035) dont chacune recouvre une couche latérale (1023, 1025) respective, dépourvue d'organe de contact, du système d'encapsulation primaire,
- [0057] - chacune desdites deux couches frontales (1031, 1032) du système d'encapsulation additionnel (1030) recouvrant en outre les extrémités frontales (1041, 1042, 1051, 1052) respectivement des organes de contact anodique et des organes de contact cathodique,
- [0058] - chacune des couches frontales (1031, 1032) du système d'encapsulation additionnel formant une continuité de surfaces avec les couches latérales (1033, 1035) dudit système d'encapsulation additionnel, ledit procédé de fabrication comprenant :
- [0059] a. l'approvisionnement d'au moins une feuille de substrat collecteur de courant anodique revêtue d'une couche d'anode, et optionnellement revêtue d'une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, appelée ci-après feuille anodique,
- b. l'approvisionnement d'au moins une feuille de substrat collecteur de courant cathodique revêtue d'une couche de cathode, et optionnellement revêtue d'une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, appelée ci-après feuille cathodique,
- c. la réalisation d'un empilement (I) alterné d'au moins une feuille anodique et d'au moins une feuille cathodique, de manière à obtenir successivement au moins un substrat collecteur de courant anodique, au moins une couche d'anode, au moins une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, au moins une couche de cathode, et au moins un substrat collecteur de courant cathodique,
- d. la réalisation d'un traitement thermique et/ou d'une compression mécanique de l'empilement de feuilles alternées obtenu à l'étape c), de manière à former un empilement consolidé,
- e. la réalisation d'un ensemble d'encapsulation dit primaire (1020'), sur

- l'empilement consolidé (I),
- f. la réalisation d'un système d'encapsulation dit primaire (1020) à partir dudit ensemble d'encapsulation primaire, de manière à former un empilement encapsulé et découpé mettant à nu au moins les zones de connexion anodique et cathodique, de préférence au moins les faces définissant les zones de connexion anodique et cathodique,
 - g. optionnellement, l'imprégnation de l'empilement découpé et encapsulé, par une phase porteuse d'ions de lithium telle que des électrolytes liquides ou un liquide ionique contenant des sels de lithium, de sorte que ledit séparateur soit imprégné par un électrolyte,
 - h. la mise en place des organes de contact anodique et cathodique, chacun sur une face latérale respective de l'empilement non recouverte par le système d'encapsulation primaire,
 - i. la réalisation d'un ensemble d'encapsulation additionnel (1030') sur la structure obtenue après l'étape h), destiné à encapsuler l'empilement consolidé comportant les organes de contact, et
 - j. la mise à nu d'au moins en partie des organes de contact anodique et cathodique, de manière à former le système d'encapsulation additionnel (1030).
- [0060] Avantageusement le système d'encapsulation primaire est réalisé à partir de l'ensemble d'encapsulation primaire par mise en œuvre de 2 découpes dites primaires, selon des premiers plans de coupe.
- [0061] Avantageusement le système d'encapsulation additionnel est réalisé à partir de l'ensemble d'encapsulation additionnel par mise en œuvre de 2 découpes dites additionnelles, selon des seconds plans de coupe s'étendant à l'extérieur des premiers plans de coupe.
- [0062] Avantageusement, la mise à nu d'au moins en partie des organes de contact anodique et cathodique selon l'étape j) du procédé est réalisée par polissage ou par découpage.
- [0063] Avantageusement, la réalisation du système d'encapsulation dit primaire (1020), comprend le dépôt d'au moins une première couche de recouvrement, de préférence choisie parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide, la silice sol-gel, la silice organique et/ou un mélange de ceux-ci, sur l'empilement (I).
- [0064] Avantageusement, la réalisation du système d'encapsulation additionnel destiné à encapsuler l'empilement consolidé comportant des organes de contact, comprend le dépôt d'une couche d'encapsulation choisie parmi les verres, les céramiques et les vitrocéramiques. Avantageusement, cette couche d'encapsulation a, de préférence, une perméance à la vapeur d'eau (WVTR) inférieure à 10^{-5} g/m².d. Avantageusement, les verres, les céramiques et les vitrocéramiques sont choisis parmi :

- [0065] – les verres à bas point de fusion, de préférence choisi parmi $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ et PbO-SiO_2 ,
- des oxydes et/ou des nitrures et/ou du Ta_2O_5 et/ou de l'alumine (Al_2O_3) et/ou des oxynitrures et/ou du SixNy et/ou SiO_2 et/ou SiON et/ou du Silicium amorphe et/ou du SiC .
- [0066] Avantageusement, la réalisation d'organes de contact anodique et cathodique comprend :
- [0067] – le dépôt sur au moins la zone de connexion anodique et au moins la zone de connexion cathodique, d'une première couche de connexion électrique de matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence ladite première couche étant formée de résine polymérique et/ou d'un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices,
- optionnellement, lorsque ladite première couche est formée de résine polymérique et/ou d'un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices, une étape de séchage suivie d'une étape de polymérisation de ladite résine polymérique et/ou dudit matériau obtenu par un procédé sol-gel, et
- le dépôt, sur la première couche, d'une deuxième couche de connexion électrique disposée sur la première couche de connexion électrique, ladite deuxième couche de connexion électrique comprenant, de préférence, une feuille métallique ou une encre métallique, sachant que dans ce dernier cas, ladite étape de séchage peut être effectuée alternativement après le dépôt de ladite deuxième couche de connexion électrique.
- [0068] Cette étape de séchage permet, notamment d'assurer l'adhésion de la feuille métallique sur au moins la zone de connexion anodique et/ou au moins la zone de connexion cathodique, de préférence sur au moins la surface de contact comprenant au moins la zone de connexion anodique et/ou sur au moins la surface de contact comprenant au moins la zone de connexion cathodique.
- [0069] De manière alternative, la deuxième couche de connexion électrique peut être une couche métallique. Cette deuxième couche de connexion électrique, disposée sur la première couche de connexion électrique, peut être obtenue par trempage dans un alliage en fusion.

Description des figures

- [0070] Certains aspects de l'invention et modes de réalisation de l'invention sont illustrés, en référence aux figures annexées, données uniquement à titre d'exemples non limitatifs, dans lesquels :

- [0071] [fig.1] représente de manière schématique, une vue de face avec arrachement d'un empilement (I) définissant 6 faces, précurseur d'une batterie selon l'invention, comprenant successivement au moins un substrat collecteur de courant anodique (21), au moins une couche mince d'un matériau actif d'anode (22), au moins une couche mince d'un matériau d'électrolyte (23, 53) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (23', 53'), au moins une couche mince d'un matériau actif de cathode (52), et au moins un substrat collecteur de courant cathodique (51).
- [0072] [fig.2] représente de manière schématique, une vue de face avec arrachement d'un empilement encapsulé dans un système d'encapsulation primaire.
- [0073] [fig.3] représente de manière schématique, une vue de face avec arrachement d'un empilement encapsulé dans un système d'encapsulation primaire et dont les zones de connexion anodique et cathodique ont été mises à nu selon les plans de coupe II-II qui sont visibles sur la figure 2.
- [0074] [fig.4] représente de manière schématique, une vue de face avec arrachement d'un empilement, précurseur d'une batterie, faisant apparaître la structure interne de l'empilement recouvert par un système d'encapsulation primaire et celle des organes de contact selon l'invention.
- [0075] [fig.5] représente de manière schématique, une vue de face avec arrachement d'un empilement encapsulé dans un système d'encapsulation primaire et dans un système d'encapsulation dit additionnel faisant apparaître la structure interne de la batterie.
- [0076] [fig.6] représente de manière schématique, une vue de face avec arrachement d'un empilement encapsulé dans un système d'encapsulation primaire et dans un système d'encapsulation dit additionnel faisant apparaître la structure interne de la batterie et dont les zones de connexion anodique et cathodique ont été mises à nu selon les plans de coupe V-V qui sont visibles sur la figure 5 .
- [0077] [fig.7] représente de manière schématique, une vue latérale d'une batterie selon l'invention faisant apparaître la face externe d'un organe de contact anodique entourée sur leur périphérie par le système d'encapsulation additionnel.
- [0078] La figure 1 illustre un dispositif électrochimique conforme à une première variante de réalisation, qui est une batterie désignée dans son ensemble par la référence 1. Cette batterie comprend, de façon connue en soi, un empilement (I) alterné entre au moins une anode (20) et au moins une cathode (50).
- [0079] Cette anode (20) comprend au moins un substrat collecteur de courant anodique (21), au moins une couche mince d'un matériau actif d'anode (22). Dans l'exemple illustré cette anode comprend également une couche mince d'un matériau d'électrolyte (23) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (23'), qui est cependant optionnelle.
- [0080] Par ailleurs la cathode (50) comprend au moins un substrat collecteur de courant cathodique (51), au moins une couche mince d'un matériau actif de cathode (52). Cette

cathode comprend également, dans l'exemple illustré, une couche mince d'un matériau d'électrolyte (53) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (53'), qui est cependant optionnelle.

- [0081] Par conséquent, l'empilement précité comprend successivement au moins un substrat collecteur de courant anodique (21), au moins une couche mince d'un matériau actif d'anode (22), au moins une couche mince d'un matériau d'électrolyte (23, 53) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (23', 53'), au moins une couche mince d'un matériau actif de cathode (52), et au moins un substrat collecteur de courant cathodique (51).
- [0082] Avantageusement, après la réalisation de l'empilement, l'assemblage de la batterie peut être réalisé par traitement thermique et/ou compression mécanique. Le traitement thermique de l'empilement permettant l'assemblage de la batterie est avantageusement réalisé à une température comprise entre 50°C et 500°C, de préférence à une température inférieure à 350 °C. La compression mécanique de l'empilement est avantageusement réalisée à une pression comprise entre 10 MPa et 100 MPa, de préférence entre 20 MPa et 50 MPa.
- [0083] Cet empilement I, de type globalement parallélépipédique, possède six faces. On note tout d'abord F1 et F2 les faces frontales opposées qui, par convention, sont sensiblement parallèles aux différentes couches ci-dessus. L'empilement 2 définit par ailleurs 4 faces latérales F3 à F6, qui sont 2 à 2 mutuellement parallèles et opposés. On définit un repère orthogonal XYZ associé à cet empilement, dans lequel la direction Z est dite frontale, en ce qu'elle est perpendiculaire aux faces frontales ci-dessus, alors que les autres directions X et Y sont dites latérales.
- [0084] Cet empilement peut être réalisé par tous procédés appropriés. L'architecture de la batterie comprenant un système d'encapsulation primaire, un système d'encapsulation additionnel et des organes de contact selon l'invention, est particulièrement adaptée aux empilements dont les zones de connexion anodique et cathodique sont latéralement opposées. Dans l'exemple illustré, en figure 1 représentatif d'un premier mode de réalisation de l'empilement, les couches constitutives de l'empilement présentent des évidements (1070) de sorte que chaque cellule élémentaire définit une zone de continuité du collecteur de courant cathodique permettant la prise de contact électrique au niveau de la zone de connexion cathodique et une zone de continuité du collecteur de courant anodique permettant la prise de contact électrique au niveau de la zone de connexion anodique. Cet agencement permet d'avoir les zones de connexion anodique et cathodique latéralement opposées.
- [0085] La figure 1 illustre cet empilement I pris isolément, en l'absence des autres composants finaux de la batterie. En vue de la réalisation de cette batterie, comme le montre la figure 2, il s'agit tout d'abord de recouvrir les 6 faces de l'empilement I au

moyen d'un ensemble primaire d'encapsulation noté 1020'. On note 1021' à 1026' les 6 couches constitutives de cet ensemble 1020', qui recouvrent respectivement les 6 faces de l'empilement. Cet ensemble 1020' est destiné à former, comme on le verra dans ce qui suit, un système primaire d'encapsulation 1020 permettant d'assurer la protection de la batterie vis-à-vis de l'atmosphère. Ce système d'encapsulation primaire doit être stable chimiquement, résister à une température élevée et être imperméable à l'atmosphère pour jouer sa fonction de couche barrière. Le matériau destiné à former cette encapsulation primaire est de tout type approprié, notamment ce système d'encapsulation primaire **1020** comprend au moins une première couche de recouvrement, de préférence choisie parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide, la silice sol-gel, la silice organique et/ou un mélange de ceux-ci, disposée sur l'empilement (I).

[0086] Typiquement, cette première couche de recouvrement est sélectionnée dans le groupe formé par : les silicones (déposés par exemple par imprégnation ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à partir d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO)), les résines epoxy, le polyimide, le polyamide, le poly-para-xylylène (appelé aussi poly(p-xylylène), plus connu sous le terme parylène), et/ou un mélange de ceux-ci. 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 préférence, comprise entre 0,5 μm et 3 μm .

[0087] Différentes variantes de parylène peuvent être utilisées. Avantageusement, cette 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 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. Cette première couche de recouvrement 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 conforme, mince et uniforme de l'ensemble des surfaces accessibles de l'empilement. Cette première couche de recouvrement est avantageusement rigide ; elle ne peut pas être considérée comme une surface souple.

[0088] Une fois que les 6 faces de l'empilement ont été recouvertes par les 6 couches dudit ensemble d'encapsulation 1020', on réalise la mise à nu des zones de connexion anodiques et cathodiques, par tout moyen approprié, selon les plans II-II de la figure 2, qui sont typiquement parallèles aux faces frontales F4 et F6. La mise à nu des zones de

connexion anodiques et cathodiques est, de préférence réalisée par des découpes dites primaires. Ces découpes permettent d'ôter, de préférence, les couches latérales 1024' 1026' de l'ensemble d'encapsulation, conduisant à la mise à nu des zones de connexion anodique et cathodique, comme cela est montré la figure 3. Une telle mise à nu, à titre alternatif, peut être obtenue par une étape différente d'une découpe. Elle peut notamment être réalisée par tout moyen approprié, notamment par gravure chimique, par découpe laser (ou ablation laser), par découpe au laser femtoseconde, par microperforation ou par étampage. Une telle mise à nu est, de préférence, réalisée par découpe à la scie, par polissage, notamment via l'emploi d'un feutre et d'une pâte à polir, par abrasion et/ou par gravure plasma.

[0089] Au terme de ces découpes primaires, on obtient un empilement recouvert par un système d'encapsulation primaire, désigné par la référence 1020. On note 1021, 1022, 1023 et 1025 les couches constitutives de ce système d'encapsulation, qui recouvrent les faces frontales F1 F2 F3 et F5 de l'empilement.

[0090] Dans le cas des batteries imprégnées par un électrolyte liquide, l'imprégnation de la batterie par un électrolyte liquide est avantageusement réalisée, après obtention des empilements recouverts par un système d'encapsulation primaire et dont les connexions anodique et cathodique présents sur les faces latérales opposées respectivement F4 et F6 sont à nu, par une phase porteuse d'ions de lithium telle que des électrolytes liquides ou un liquide ionique contenant des sels de lithium ; cette phase porteuse d'ions de lithium pénètre dans les porosités de la batterie, notamment dans les séparateurs de la batterie par capillarité.

[0091] Au niveau des faces latérales opposées F4 et F6, sur lesquelles les zones de connexion anodique et cathodique sont mises à nu, et optionnellement après imprégnation de la batterie par un électrolyte liquide, on dispose ensuite des organes de contact respectivement anodique 1040 et cathodique 1050, comme le montre la figure 4. On note 1041 et 1042, ainsi que 1051 et 1052, les extrémités dites frontales de ces organes de contact 1040 et 1050, lesquelles sont voisines des faces frontales de l'empilement. Les étapes illustrées sur ces figures 2 à 4 sont de type classique, de sorte qu'elles ne sont pas décrites plus en détail dans ce qui suit.

[0092] De préférence, les organes de contact sont déposés, sur et aux abords des zones de connexion cathodique et anodique, préférentiellement sur les faces latérales définissant ces zones de connexion anodique et cathodique. Ces organes de contact sont, de préférence constitués d'un empilement de couches comprenant successivement :

[0093] – une première couche de connexion électrique comprenant un matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence une résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel, chargé en particules électriquement conductrices et encore plus préférentiellement une

- résine polymérique chargée en graphite, et
 - une deuxième couche de connexion électrique constituée d'une feuille métallique ou d'une couche métallique, disposée sur la première couche.
- [0094] La première couche de connexion électrique permet de fixer la deuxième couche de connexion électrique subséquente tout en procurant de la « souplesse » à la connectique sans rompre le contact électrique lorsque le circuit électrique est soumis à des contraintes thermiques et/ou vibratoires.
- [0095] La deuxième couche de connexion électrique est une feuille métallique ou une couche métallique. Cette feuille ou couche métallique peut être plate ou de forme texturée. Cette deuxième couche de connexion électrique est utilisée pour protéger durablement de l'humidité les batteries tout en connectant, d'une part, au niveau de la face latérale de la batterie F4 les zones de connexion anodique et d'autre part, au niveau de la face latérale opposée de la batterie F6, les zones de connexion cathodique. D'une manière générale, pour une épaisseur donnée de matériau, les métaux permettent de réaliser des films très étanches, plus étanches que ceux à base de céramiques et encore plus étanches que ceux à base de polymères qui sont généralement peu hermétiques au passage de molécules d'eau. Elle permet d'augmenter la durée de vie calendaire de la batterie en réduisant le WVTR au niveau des organes de contact.
- [0096] Avantageusement, une troisième couche de connexion électrique comprenant une encre conductrice peut être déposée sur la deuxième couche de connexion électrique ; elle sert à réduire le WVTR, ce qui augmente la durée de vie de la batterie. La mesure de la perméance à la vapeur d'eau (WVTR) peut se faire à l'aide d'une méthode qui fait l'objet du US 7,624,621 et qui est également décrite dans la publication « *Structural properties of ultraviolet cured polysilazane gas barrier layers on polymer substrates* » par A. Mortier et al., parue dans la revue Thin Solid Films 6+550 (2014) 85-89.
- [0097] Les organes de contact permettent de reprendre les connexions électriques alternativement positives et négatives sur chacune des extrémités. Ces organes de contact permettent de réaliser les connexions électriques en parallèle entre les différents éléments de batterie. Pour cela, seules les connexions cathodiques sortent sur une extrémité, et les connexions anodiques sont disponibles sur une autre extrémité.
- [0098] Ensuite, comme le montre la figure 5, on recouvre les 6 faces de la structure intermédiaire de la figure 4 au moyen d'un ensemble additionnel d'encapsulation 1030' destiné à former, comme on le verra dans ce qui suit, un système additionnel d'encapsulation 1030. Ce système additionnel d'encapsulation permet de protéger l'ensemble de la cellule de diffusion de molécules provenant de l'atmosphère et *in fine* de la rendre étanche. Cette encapsulation additionnelle (ou couche d'encapsulation additionnelle) est, de préférence, déposée par dépôt de couches atomiques (en anglais

« Atomic Layer Deposition », ALD), par PECVD, par HDPCVD (en anglais « High Density Plasma Chemical Vapor Deposition ») ou par ICPCVD (Inductively Coupled Plasma Chemical Vapour Deposition en anglais), de manière à obtenir un recouvrement conforme de l'ensemble des surfaces accessibles de la structure intermédiaire. L'épaisseur de cette couche d'encapsulation additionnelle est avantageusement choisie en fonction du niveau d'étanchéité aux gaz souhaité, i.e du coefficient WVTR souhaité et dépend de la technique de dépôt utilisée, notamment parmi l'ALD, le PECVD, HDPCVD et le HDPCVDICPCVD. L'épaisseur de cette couche d'encapsulation additionnelle est, de préférence, comprise 10 nm et 15 μ m. Ce système ou cette couche d'encapsulation additionnelle est étanche et présente, de préférence, une perméance à la vapeur d'eau (WVTR) inférieure à 10^{-5} g/m².d. La mesure de la perméance à la vapeur d'eau peut se faire à l'aide d'une méthode qui fait l'objet du US 7,624,621 et qui est également décrite dans la publication « *Structural properties of ultraviolet cured polysilazane gas barrier layers on polymer substrates* » par A. Mortier et al., parue dans la revue Thin Solid Films 6+550 (2014) 85-89.

[0099] On note 1031' à 1036' les 6 couches constitutives de cet ensemble additionnel 1030', qui recouvrent respectivement les 6 faces de l'empilement. Le matériau destiné à former cette encapsulation additionnelle peut être choisi parmi les verres, les céramiques et les vitrocéramiques, de préférence parmi :

[0100] – les verres à bas point de fusion, de préférence choisi parmi SiO₂-B₂O₃; Bi₂O₃ - B₂O₃, ZnO-Bi₂O₃-B₂O₃, TeO₂-V₂O₅ et PbO-SiO₂,
 – des oxydes et/ou des nitrures et/ou du Ta₂O₅ et/ou de l'alumine (Al₂O₃) et/ou des oxynitrures et/ou du SixNy et/ou SiO₂ et/ou SiON et/ou du Silicium amorphe et/ou du SiC.

[0101] La structure intermédiaire de la figure 5 est alors soumise à des opérations de découpe dites additionnelles, par tout moyen approprié, selon les plans V-V de la figure 5. Ces plans de découpe sont typiquement parallèles à ceux II-II décrits ci-dessus, en s'étendant toutefois à l'extérieur de ces derniers selon la direction X. Ces découpes, qui permettent d'ôter, totalement ou partiellement, les couches latérales 1034' 1036' de l'ensemble d'encapsulation additionnel, conduisent à la mise à nu, totale ou partielle, des organes de contact 1040 et 1050, comme cela est montré la figure 6. Lors de ces découpes, on peut également prévoir d'enlever une partie marginale du matériau formant l'organe de contact, tout en préservant la fonctionnalité de ce dernier. De manière avantageuse, on laissera subsister une partie suffisante de la deuxième couche de connexion électrique constituée d'une feuille métallique. De manière avantageuse, on évitera également la mise à nu de la première couche de connexion électrique.

[0102] Dans ce contexte, la feuille métallique ou couche métallique peut être de forme

texturée pour faciliter la reprise de connexion électrique après la réalisation des découpes additionnelles. Une telle mise à nu, à titre alternatif, peut être obtenue par une étape différente d'une découpe. Elle peut notamment être réalisée par polissage, gravure plasma, gravure chimique, par découpe laser (ou ablation laser), par découpe au laser femtoseconde, par microperforation ou par étampage. Il est particulièrement avantageux d'utiliser des feuilles métalliques texturées lorsque la mise à nu des organes de contact est effectuée par découpe à la scie ou par polissage, notamment via l'emploi d'un feutre et d'une pâte à polir ; ceci permet de faciliter la reprise de connexion électrique, notamment au niveau des excroissances locales.

- [0103] Au terme de ces découpes additionnelles, on obtient un empilement recouvert tout d'abord par le système d'encapsulation primaire 1020, puis par le système d'encapsulation additionnel 1030. On note 1031, 1032, 1033 et 1035 les couches constitutives de ce système additionnel 1030, qui recouvrent les couches respectives 1021, 1022, 1023 et 1025 du système primaire 1020.
- [0104] En vue transversale, comme le montre la figure 6, la dimension selon la direction X des couches frontales 1031 et 1032 du système additionnel 1030 est supérieure à la dimension des couches frontales 1021 et 1022 du système primaire 1020. Par conséquent chacune de ces couches 1031 et 1032 délimite selon cette direction X des bords dits saillants 1031A 1031B, ainsi que 1032A 1032B. Chacun de ces bords 1031A 1031B 1032A 1032B recouvre une extrémité respective 1041 1051 1042 1052 des organes de contact 1040 1050.
- [0105] Par ailleurs, comme le montre cette même figure 6, les extrémités opposées, respectivement 1041 1042, ainsi que 1051 1052, de chaque organe de contact respectivement anodique 1040 et cathodique 1050, affleure les couches frontales 1021 et 1022 du système d'encapsulation 1020. En d'autres termes, lesdites extrémités opposées s'étendent sensiblement, selon la direction Z, au niveau des faces libres, respectivement supérieure de la couche 1021 et inférieure de la couche 1022.
- [0106] L'agencement du système d'encapsulation additionnel sur le système d'encapsulation primaire et sur le pourtour des organes de contact confère à la batterie finale une excellente étanchéité, en particulier un très faible taux de transmission de la vapeur d'eau. Ceci permet d'accroître la durée de vie de la batterie. Plus particulièrement, cette architecture permet de bloquer la diffusion des molécules d'eau ou d'oxygène au niveau des extrémités 1042, 1041 des organes de contact. En effet les colles conductrices servant à réaliser le contact ne sont pas étanches à la diffusion des molécules d'eau comme peut l'être la feuille métallique.
- [0107] Par ailleurs, comme le montre la figure 7, la dimension selon la direction Y des couches frontales 1031 et 1032 est supérieure à la dimension à la fois des couches frontales 1021 et 1022, ainsi que des organes de contact 1040 1050. Par conséquent

chacune de ces couches 1031 et 1032 délimite selon cette direction Y des rives dites saillantes 1031C 1031D, ainsi que 1032C 1032D. Ces différentes rives assurent une continuité de surfaces de l'encapsulation additionnelle, entre chaque couche frontale 1031 ou bien 1032 ainsi que les deux couches latérales 1033 et 1035.

- [0108] La batterie selon l'invention comprenant une telle architecture peut être utilisée telle quelle, ou encore intégrée dans un circuit électronique. Des contacts électriques compatibles avec les étapes d'assemblage par soudure-refusion, appelées solder-reflow en anglais, peuvent être réalisés sur les faces de la batterie comprenant les organes de contact mis à nu. Dans ce cas, et en fonction de l'utilisation finale de la batterie, les organes de contact, de préférence les faces de la batterie selon l'invention comprenant les organes de contact, peuvent être recouverts d'un système multicouches constitué d'une première couche de polymère conducteur, telle qu'une encre conductrice, de préférence une résine époxy chargée à l'argent, d'une seconde couche de nickel, notamment déposée par dépôt électrolytique sur cette première couche et d'une troisième couche d'étain déposée par dépôt électrolytique sur cette seconde couche.
- [0109] La première couche de polymère conducteur, de préférence 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. La couche de nickel protège la couche de polymère pendant les étapes d'assemblage par soudure, et la couche d'étain assure la soudabilité de l'interface de la batterie.
- [0110] La batterie selon l'invention peut avantageusement être intégrée et/ou surmoulée dans un boîtier de circuit intégré plat qui relie physiquement et électriquement les circuits intégrés à un circuit imprimé, tel qu'un boîtier de type QFN (Quad Flat No-leads package en anglais).
- [0111] La batterie selon l'invention peut être une microbatterie aux ions de lithium, une minibatterie aux ions de lithium, ou encore une batterie à ions de lithium de forte puissance. En particulier, elle peut conçue et dimensionnée de manière à avoir une capacité inférieure ou égale à environ 1 mA h (appelée couramment « microbatterie »), de manière à avoir une puissance supérieure à environ 1 mA h jusqu'à environ 1 A h (appelée couramment « minibatterie »), ou encore de manière à avoir une capacité supérieure à environ 1 A h (appelée couramment « batterie de puissance »). De manière typique, les microbatteries sont conçues de manière à être compatibles avec les procédés de fabrication de la microélectronique.
- [0112] Les batteries de chacune de ces trois gammes de puissance peuvent être réalisées :
- [0113] – soit avec des couches de type « tout solide », i.e. dépourvues de phases liquides ou pâteuses imprégnées (lesdites phases liquides ou pâteuses pouvant être un milieu conducteur d'ions de lithium, capable d'agir comme

électrolyte),

- soit avec des couches de type « tout solide » mésoporeuses, imprégnées par une phase liquide ou pâteuse, typiquement un milieu conducteur d'ions de lithium, qui entre spontanément à l'intérieur de la couche et qui ne ressort plus de cette couche, de sorte que cette couche puisse être considérée comme quasi-solide,
- soit avec des couches poreuses imprégnées (i.e. couches présentant un réseau de pores ouverts qui peuvent être imprégnés avec une phase liquide ou pâteuse, et qui confère à ces couches des propriétés humides).

Revendications

[Revendication 1]

Batterie (1000), ladite batterie comprenant

- un empilement (I) alterné entre au moins une anode (20) et au moins une cathode (50), chacune constituée d'un empilement de couches minces et dans lequel l'anode (20) comprend
 - au moins un substrat collecteur de courant anodique (21),
 - au moins une couche mince d'un matériau actif d'anode (22), et
 - éventuellement une couche mince d'un matériau d'électrolyte (23) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (23'),

et dans lequel empilement la cathode (50) comprend

- au moins un substrat collecteur de courant cathodique (51),
- au moins une couche mince d'un matériau actif de cathode (52), et

éventuellement une couche mince d'un matériau d'électrolyte (53) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (53'),

de sorte que ledit empilement comprend successivement au moins un substrat collecteur de courant anodique (21), au moins une couche mince d'un matériau actif d'anode (22), au moins une couche mince d'un matériau d'électrolyte (23, 53) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (23', 53'), au moins une couche mince d'un matériau actif de cathode (52), et au moins un substrat collecteur de courant cathodique (51),

ledit empilement (I) définissant six faces, à savoir

- deux faces dites frontales (F1, F2) mutuellement opposées, en particulier mutuellement parallèles, globalement parallèles aux couches minces de matériau actif d'anode (22), aux couches minces de matériau d'électrolyte (23, 53) ou de séparateur imprégné d'un électrolyte (23', 53'), et aux couches minces de matériau actif de cathode (52),
- ainsi que quatre faces dites latérales (F3, F4, F5, F6) deux à deux mutuellement opposées, en particulier deux à deux mutuellement parallèles,
- un système d'encapsulation dit primaire (1020) recouvrant quatre des

six faces dudit empilement (I), ce système d'encapsulation comprenant deux couches d'encapsulation frontales (1021, 1022) recouvrant tout ou partie desdites faces frontales (F1, F2), ainsi que deux couches d'encapsulation latérales (1023, 1025) recouvrant tout ou partie de deux desdites faces latérales (F3, F5), les couches d'encapsulation latérales étant de préférence mutuellement opposées, en particulier mutuellement parallèles,

- au moins un organe de contact anodique (1040), apte à assurer le contact électrique entre l'empilement et un élément conducteur externe, ledit organe de contact anodique recouvrant au moins en partie une première (F4) des deux faces latérales (F4, F6) non recouvertes par le système d'encapsulation primaire (1020), ladite première face (F4) définissant au moins une zone de connexion anodique,

- au moins un organe de contact cathodique (1050), apte à assurer le contact électrique entre l'empilement et un élément conducteur externe, ledit organe de contact cathodique recouvrant au moins en partie une deuxième (F6) des deux faces latérales non recouvertes par le système d'encapsulation primaire (1020), ladite deuxième face (F6) définissant au moins une zone de connexion cathodique,

lesdits organes de contact anodique (1040) et cathodique (1050) étant, de préférence, mutuellement opposés, en particulier mutuellement parallèles,

ladite batterie étant caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un système d'encapsulation dit additionnel (1030), ce système d'encapsulation additionnel comprenant deux couches frontales (1031, 1032), dont chacune recouvre une couche frontale respective (1021, 1022) du système d'encapsulation primaire, ainsi que deux couches latérales (1033, 1035) dont chacune recouvre une couche latérale (1023, 1025) respective, dépourvue d'organe de contact, du système d'encapsulation primaire,

- chacune desdites deux couches frontales (1031, 1032) du système d'encapsulation additionnel (1030) recouvrant en outre les extrémités frontales (1041, 1042, 1051, 1052) respectivement des organes de contact anodique et des organes de contact cathodique,

- chacune des couches frontales (1031, 1032) du système d'encapsulation additionnel formant une continuité de surfaces avec les couches latérales (1033, 1035) dudit système d'encapsulation additionnel.

- [Revendication 2] Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que le système d'encapsulation primaire (1020), comprend au moins une première couche de recouvrement, de préférence choisie parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide, la silice sol-gel, la silice organique et/ou un mélange de ceux-ci, disposée sur l'empilement (I).
- [Revendication 3] Batterie selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce que chacun parmi l'organe de contact anodique (1040) et l'organe de contact cathodique (1050) comprend une première couche de connexion électrique de matériau chargé en particules électriquement conductrices et une deuxième couche de connexion électrique comprenant une feuille métallique ou une couche métallique, disposée sur la première couche de connexion électrique.
- [Revendication 4] Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le système d'encapsulation additionnel (1030) comprend une couche d'encapsulation choisie parmi les verres, les céramiques et les vitrocéramiques, ladite couche d'encapsulation ayant de préférence une perméance à la vapeur d'eau (WVTR) inférieure à 10^{-5} g/m².d.
- [Revendication 5] Batterie selon la revendication 4, dans laquelle les verres, les céramiques et les vitrocéramiques de la couche d'encapsulation sont choisis parmi :
- les verres à bas point de fusion, de préférence choisis parmi $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ et PbO-SiO_2 ,
 - des oxydes et/ou des nitrures et/ou du Ta_2O_5 et/ou de l'alumine (Al_2O_3) et/ou des oxynitrures et/ou du Si_3N_4 et/ou SiO_2 et/ou SiON et/ou du Silicium amorphe et/ou du SiC .
- [Revendication 6] Procédé de fabrication d'une batterie, ladite batterie comprenant :
- un empilement (I) alterné entre au moins une anode (20) et au moins une cathode (50), chacune constituée d'un empilement de couches minces et dans lequel l'anode (20) comprend
 - au moins un substrat collecteur de courant anodique (21),
 - au moins une couche mince d'un matériau actif d'anode (22), et
 - éventuellement une couche mince d'un matériau

d'électrolyte (23) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (23'),

et dans lequel empilement la cathode (50) comprend

- au moins un substrat collecteur de courant cathodique (51),
- au moins une couche mince d'un matériau actif de cathode (52), et

éventuellement une couche mince d'un matériau d'électrolyte (53) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (53'),

de sorte que ledit empilement comprend successivement au moins un substrat collecteur de courant anodique (21), au moins une couche mince d'un matériau actif d'anode (22), au moins une couche mince d'un matériau d'électrolyte (23, 53) ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte (23', 53'), au moins une couche mince d'un matériau actif de cathode (52), et au moins un substrat collecteur de courant cathodique (51),

ledit empilement (I) définissant six faces, à savoir

- deux faces dites frontales (F1, F2) mutuellement opposées, en particulier mutuellement parallèles, globalement parallèles aux couches minces de matériau actif d'anode (22), aux couches minces de matériau d'électrolyte (23, 53) ou de séparateur imprégné d'un électrolyte (23', 53'), et aux couches minces de matériau actif de cathode (52),
- ainsi que quatre faces dites latérales (F3, F4, F5, F6) deux à deux mutuellement opposées, en particulier deux à deux mutuellement parallèles,
- un système d'encapsulation dit primaire (1020) recouvrant quatre des six faces dudit empilement (I), ce système d'encapsulation comprenant deux couches d'encapsulation frontales (1021 1022) recouvrant tout ou partie desdites faces frontales (F1, F2), ainsi que deux couches d'encapsulation latérales (1023, 1025) recouvrant tout ou partie de deux desdites faces latérales (F3, F5), les couches d'encapsulation latérales étant de préférence mutuellement opposées, en particulier mutuellement parallèles,
- au moins un organe de contact anodique (1040), apte à assurer le contact électrique entre l'empilement et un élément conducteur externe, ledit organe de contact anodique recouvrant au moins en partie une

première (F4) des deux faces latérales (F4, F6) non recouvertes par le système d'encapsulation primaire (1020), ladite première face (F4) définissant au moins une zone de connexion anodique,

- au moins un organe de contact cathodique (1050), apte à assurer le contact électrique entre l'empilement et un élément conducteur externe, ledit organe de contact cathodique recouvrant au moins en partie une deuxième (F6) des deux faces latérales non recouvertes par le système d'encapsulation primaire (1020), ladite deuxième face (F6) définissant au moins une zone de connexion cathodique,

lesdits organes de contact anodique (1040) et cathodique (1050) étant, de préférence, mutuellement opposés, en particulier mutuellement parallèles,

ladite batterie comprenant en outre un système d'encapsulation dit additionnel (1030), ce système d'encapsulation additionnel comprenant deux couches frontales (1031, 1032), dont chacune recouvre une couche frontale respective (1021, 1022) du système d'encapsulation primaire, ainsi que deux couches latérales (1033, 1035) dont chacune recouvre une couche latérale (1023, 1025) respective, dépourvue d'organe de contact, du système d'encapsulation primaire,

- chacune desdites deux couches frontales (1031, 1032) du système d'encapsulation additionnel (1030) recouvrant en outre les extrémités frontales (1041, 1042, 1051, 1052) respectivement des organes de contact anodique et des organes de contact cathodique,

- chacune des couches frontales (1031, 1032) du système d'encapsulation additionnel formant une continuité de surfaces avec les couches latérales (1033, 1035) dudit système d'encapsulation additionnel, ledit procédé de fabrication comprenant :

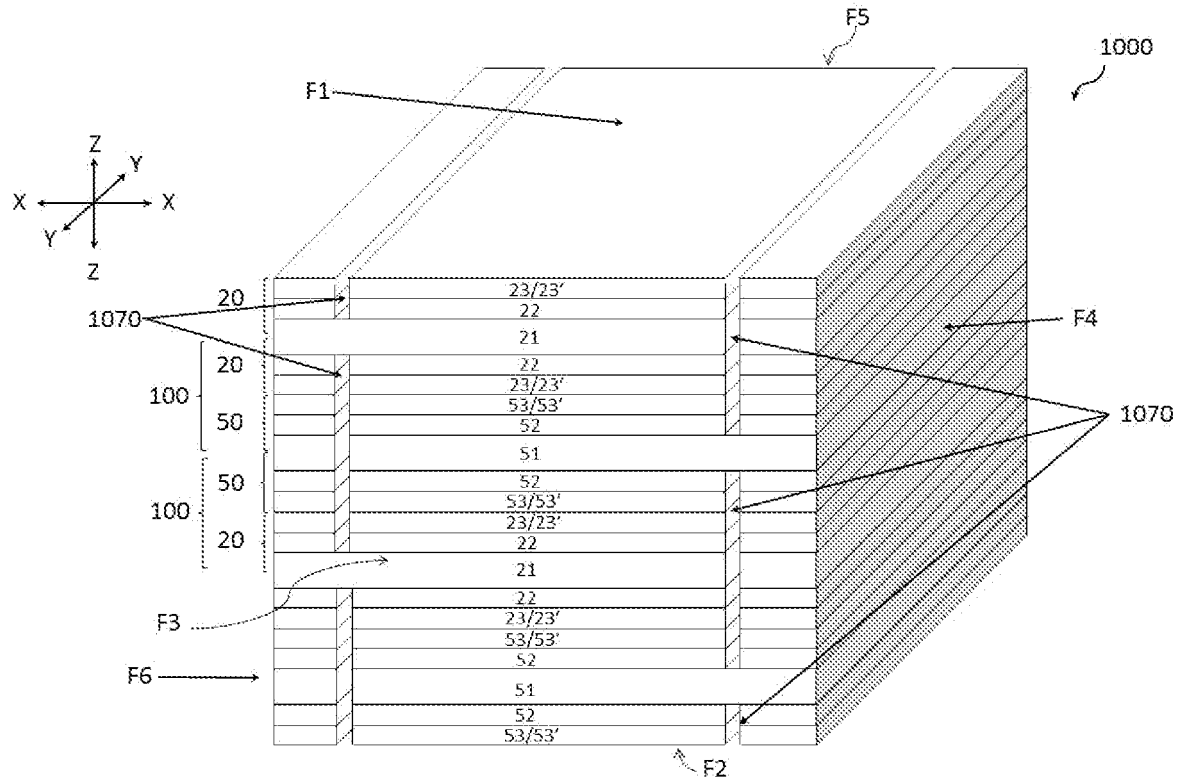
- a. l'approvisionnement d'au moins une feuille de substrat collecteur de courant anodique revêtue d'une couche d'anode, et optionnellement revêtue d'une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, appelée ci-après feuille anodique,
- b. l'approvisionnement d'au moins une feuille de substrat collecteur de courant cathodique revêtue d'une couche de cathode, et optionnellement revêtue d'une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, appelée ci-après feuille cathodique,

- c. la réalisation d'un empilement (I) alterné d'au moins une feuille anodique et d'au moins une feuille cathodique, de manière à obtenir successivement au moins un substrat collecteur de courant anodique, au moins une couche d'anode, au moins une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, au moins une couche de cathode, et au moins un substrat collecteur de courant cathodique,
- d. la réalisation d'un traitement thermique et/ou d'une compression mécanique de l'empilement de feuilles alternées obtenu à l'étape c), de manière à former un empilement consolidé,
- e. la réalisation d'un ensemble d'encapsulation dit primaire (1020'), sur l'empilement consolidé (I),
- f. la réalisation d'un système d'encapsulation dit primaire (1020) à partir dudit ensemble d'encapsulation primaire, de manière à former un empilement encapsulé et découpé mettant à nu au moins les zones de connexion anodique et cathodique, de préférence au moins les faces définissant les zones de connexion anodique et cathodique,
- g. optionnellement, l'imprégnation de l'empilement découpé et encapsulé, par une phase porteuse d'ions de lithium telle que des électrolytes liquides ou un liquide ionique contenant des sels de lithium, de sorte que ledit séparateur soit imprégné par un électrolyte,
- h. la mise en place des organes de contact anodique et cathodique, chacun sur une face latérale respective de l'empilement non recouverte par le système d'encapsulation primaire,
- i. la réalisation d'un ensemble d'encapsulation additionnel (1030') sur la structure obtenue après l'étape h), destiné à encapsuler l'empilement consolidé comportant les organes de contact, et
- j. la mise à nu d'au moins en partie des organes de contact anodique et cathodique, de manière à former le système d'encapsulation additionnel (1030).

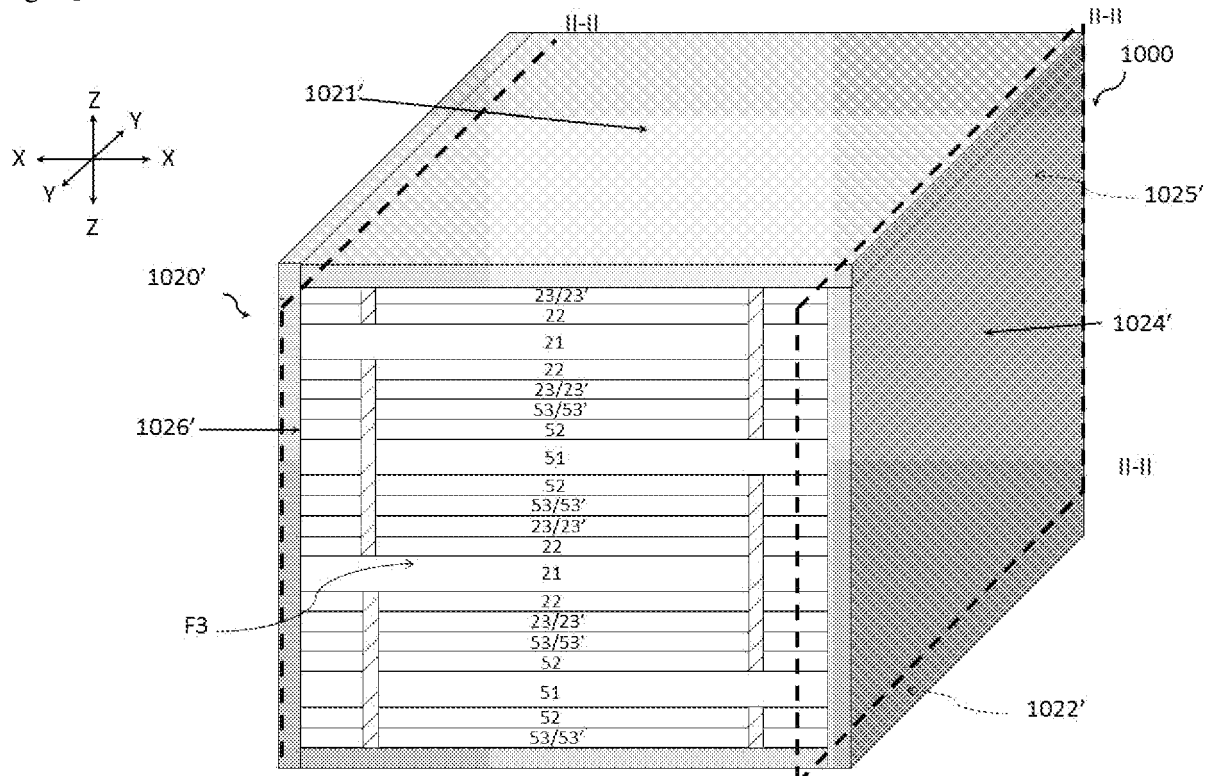
- [Revendication 7] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le système d'encapsulation primaire est réalisé à partir de l'ensemble d'encapsulation primaire par mise en œuvre de deux découpes dites primaires, selon des premiers plans de coupe (II II).
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le système d'encapsulation additionnel est réalisé à partir de l'ensemble d'encapsulation additionnel par mise en œuvre de deux découpes dites additionnelles, selon des seconds plans de coupe (V V) s'étendant à l'extérieur des premiers plans de coupe.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, dans lequel la mise à nu d'au moins en partie des organes de contact anodique et cathodique selon l'étape j) du procédé est réalisée par polissage ou par découpage.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que la réalisation du système d'encapsulation dit primaire (1020), comprend le dépôt d'au moins une première couche de recouvrement, de préférence choisie parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide, la silice sol-gel, la silice organique et/ou un mélange de ceux-ci, sur l'empilement (I).
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que la réalisation du système d'encapsulation additionnel destiné à encapsuler l'empilement consolidé comportant des organes de contact, comprend le dépôt d'une couche d'encapsulation choisie parmi les verres, les céramiques et les vitrocéramiques.
- [Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, dans lequel les verres, les céramiques et les vitrocéramiques sont choisis parmi :
- les verres à bas point de fusion, de préférence choisi parmi $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ et PbO-SiO_2 ,
 - des oxydes et/ou des nitrures et/ou du Ta_2O_5 et/ou de l'alumine (Al_2O_3) et/ou des oxynitrures et/ou du Si_3N_4 et/ou SiO_2 et/ou SiON et/ou du Silicium amorphe et/ou du SiC .
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisé en ce que la réalisation d'organes de contact anodique et cathodique comprend :
- le dépôt sur au moins la zone de connexion anodique et au moins la zone de connexion cathodique, d'une première

- couche de connexion électrique de matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence ladite première couche étant formée de résine polymérique et/ou d'un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices,
- optionnellement, lorsque ladite première couche est formée de résine polymérique et/ou d'un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices, une étape de séchage suivie d'une étape de polymérisation de ladite résine polymérique et/ou dudit matériau obtenu par un procédé sol-gel, et
 - le dépôt, sur la première couche, d'une deuxième couche de connexion électrique disposée sur la première couche de connexion électrique, ladite deuxième couche de connexion électrique comprenant, de préférence, une feuille métallique ou une encre métallique, sachant que dans ce dernier cas, ladite étape de séchage peut être effectuée alternativement après le dépôt de ladite deuxième couche de connexion électrique.

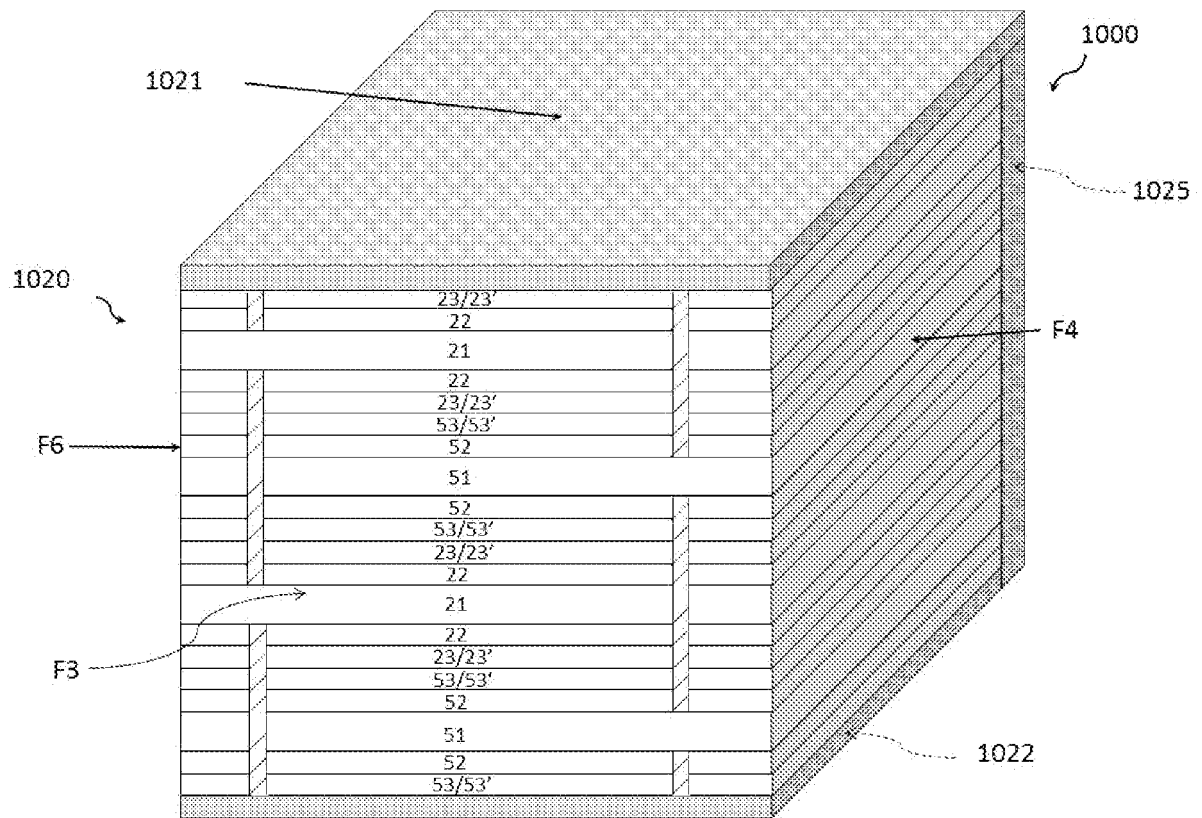
[Fig. 1]



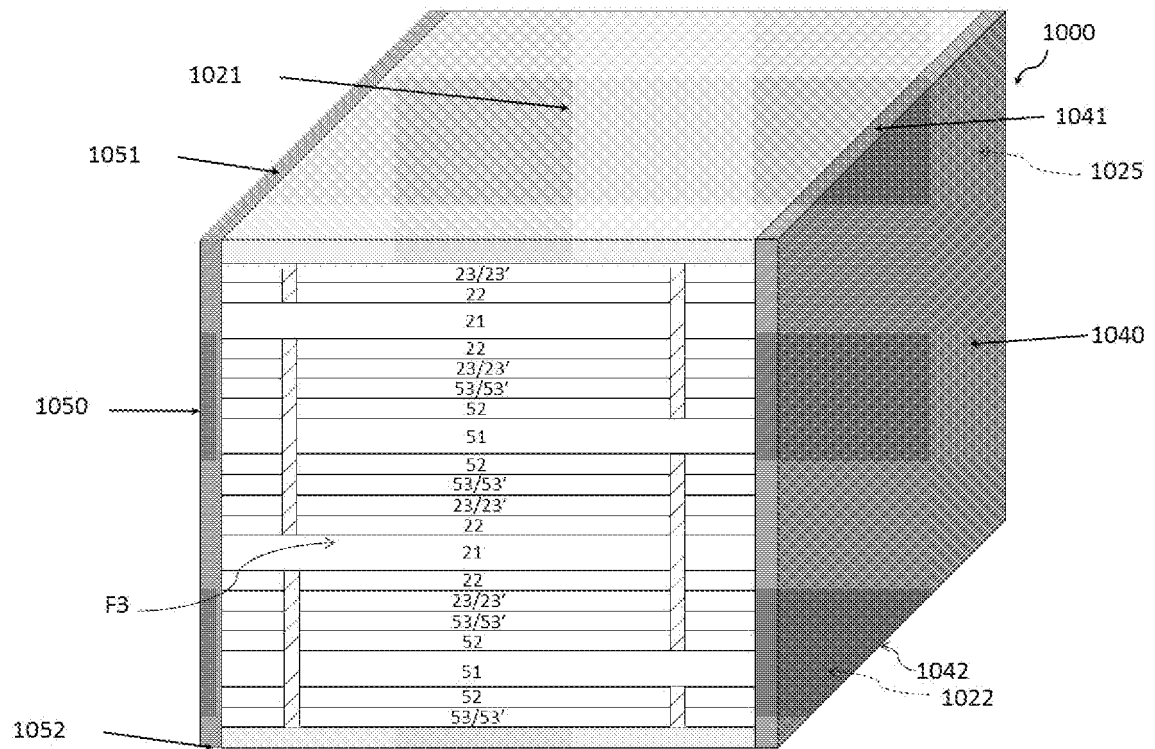
[Fig. 2]



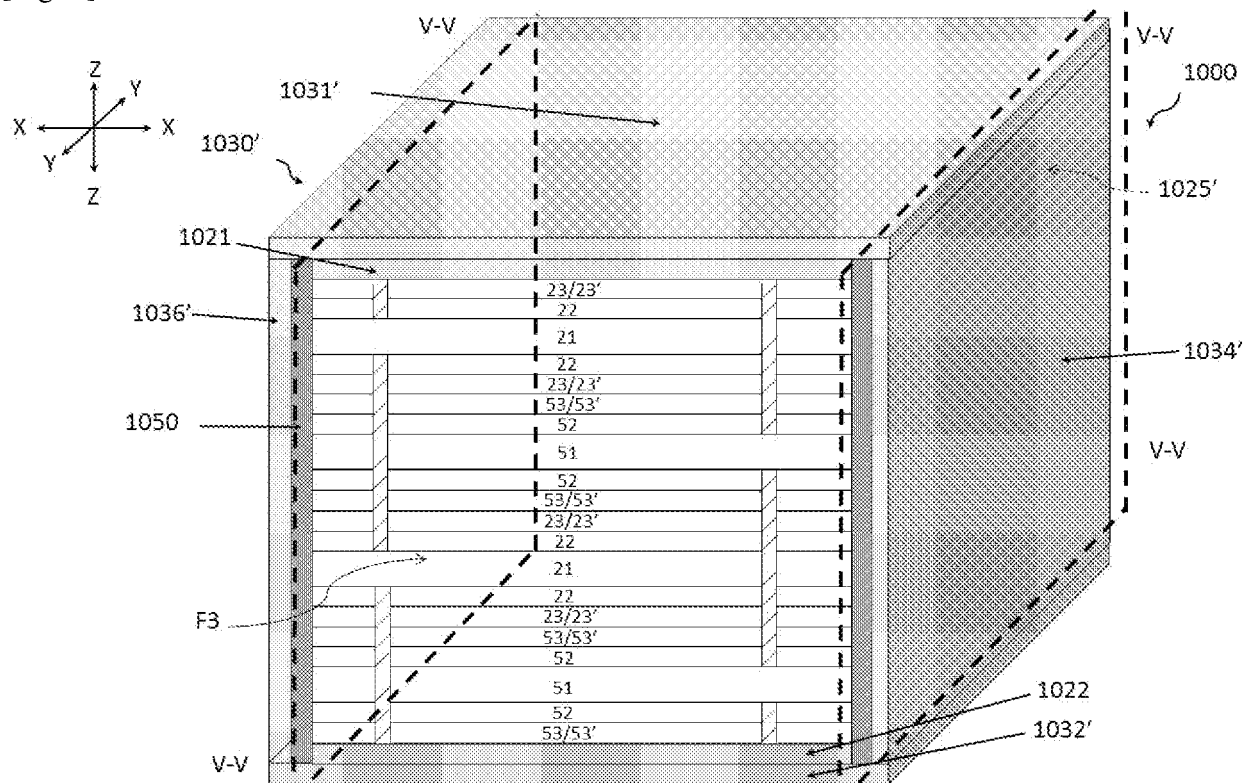
[Fig. 3]



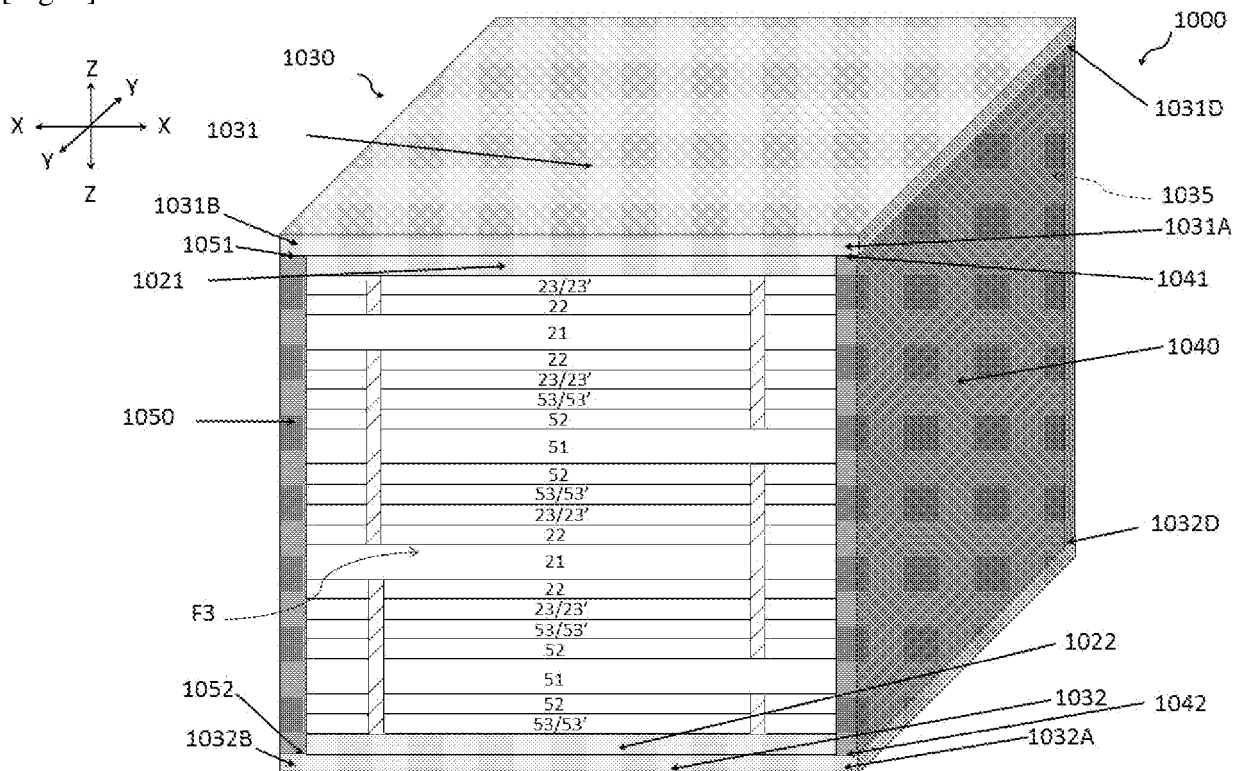
[Fig. 4]



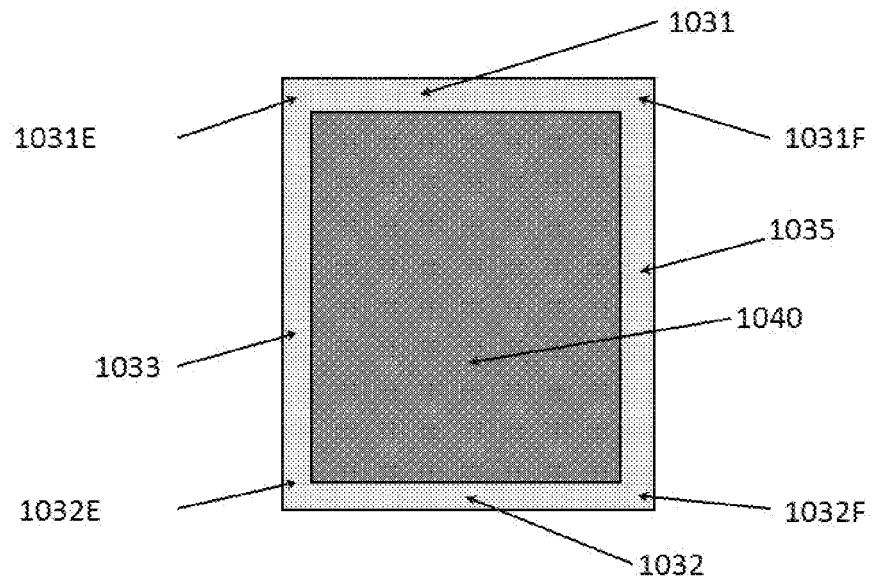
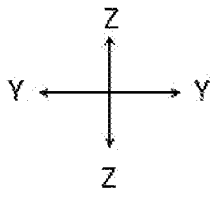
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 878095
FR 1915548

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2019/002768 A1 (I TEN [FR]) 3 janvier 2019 (2019-01-03) * page 4, ligne 9 - page 41, ligne 3 * * revendications 1-28 * * figures 1-33 *	1-13	H01M2/08 H01M10/0525 H01G2/10 H01M10/04
A	US 2019/368141 A1 (GRIFFIN MARK [US] ET AL) 5 décembre 2019 (2019-12-05) * alinéas [0199] - [0212] * * figures 1, 2 *	1-13	
A	US 2019/013544 A1 (GUY-BOUYSSOU DELPHINE [FR]) 10 janvier 2019 (2019-01-10) * alinéas [0027] - [0045] * * figure 1 *	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 juillet 2020		Mercedes González	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1915548 FA 878095**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-07-2020**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019002768 A1	03-01-2019	CA 3065287 A1	03-01-2019
		CN 110809830 A	18-02-2020
		EP 3646398 A1	06-05-2020
		SG 11201911689Q A	30-01-2020
		US 2020152925 A1	14-05-2020
		WO 2019002768 A1	03-01-2019

US 2019368141 A1	05-12-2019	US 2019368141 A1	05-12-2019
		WO 2019232050 A1	05-12-2019

US 2019013544 A1	10-01-2019	FR 3068826 A1	11-01-2019
		US 2019013544 A1	10-01-2019
