

(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  
6 juillet 2017 (06.07.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2017/115032 A1

- (51) Classification internationale des brevets :  
H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)  
H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2016/053600
- (22) Date de dépôt international :  
21 décembre 2016 (21.12.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1502748 31 décembre 2015 (31.12.2015) FR
- (71) Déposant : I-TEN [FR/FR]; 6 rue des Aulnes, 69410  
Champagne-au-Mont-d'Or (FR).
- (72) Inventeurs : GABEN, Fabien; 5 montée du Clair, 69570  
Dardilly (FR). WEISS, Cédric; 4 avenue de Champagne,  
69410 Champagne au Mont d'Or (FR). SORRIANO,  
Claire; 1 route de Champagne, 69130 Ecully (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, 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, 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), eurasiatique (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))

(54) Title : ALL-SOLID-STATE BATTERY INCLUDING A SOLID ELECTROLYTE AND A LAYER OF ION-CONDUCTING MATERIAL

(54) Titre : BATTERIE ENTIÈREMENT SOLIDE COMPRENANT UN ELECTROLYTE SOLIDE ET UNE COUCHE DE MATÉRIAU CONDUCTEUR IONIQUE

(57) Abstract : The invention relates to a method for manufacturing an all-solid-state battery made up of thin layers, including the following consecutive steps: a) depositing a layer including at least one anode material on the conductive substrate thereof; b) depositing a layer including at least one cathode material on the conductive substrate thereof; c) depositing a layer including at least one solid electrolyte material on at least one layer obtained in step a) and/or b); d) depositing a layer of an ion-conducting material with a thickness of less than 10 µm, preferably less than 5 µm, and more preferably less than 2 µm, either on the layer of anode material coated with a layer of solid electrolyte material and/or on the layer of cathode material optionally coated with a layer of solid electrolyte material, or on the layer of cathode material coated with a layer of solid electrolyte material and/or on the layer of anode material optionally coated with a layer of solid electrolyte material; e) drying said layer of said solution of the ion-conducting material obtained in step d) in order to obtain a layer of an ion-conducting material; f) consecutively stacking a layer of anode material obtained in step a), c) or e), face-to-face, with a layer of cathode material obtained in step b), c) or e), with the proviso that the stack includes at least one layer of solid electrolyte material obtained in step c) and at least one layer of an ion-conducting material obtained in step e); and g) thermally treating and/or mechanically compressing the stack obtained in step e) to obtain an all-solid-state battery made up of thin layers.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant les étapes successives suivantes: a) on dépose une couche comprenant au moins un matériau d'anode sur son substrat conducteur, b) on dépose une couche comprenant au moins un matériau de cathode sur son substrat conducteur, c) on dépose une couche comprenant au moins un matériau d'électrolyte solide sur au moins une couche obtenue à l'étape a) et/ou b); d) on dépose une couche d'un matériau conducteur ionique dont l'épaisseur est inférieure à 10 µm, de préférence inférieure à 5 µm, et encore plus préférentiellement inférieure

[Suite sur la page suivante]



WO 2017/115032 A1



---

à 2  $\mu\text{m}$  : - soit sur la couche de matériau d'anode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau de cathode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide; - soit sur la couche de matériau de cathode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau d'anode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide; e) on sèche la dite couche de la dite solution du matériau conducteur ionique obtenu à l'étape d) afin d'obtenir une couche d'un matériau conducteur ionique; f) on empile face sur face successivement une couche de matériau d'anode obtenue à l'étape a), c) ou e) avec une couche de matériau de cathode obtenue à l'étape b), c) ou e), étant entendu que l'empilement comprend au moins une couche de matériau d'électrolyte solide obtenue à l'étape c) et au moins une couche d'un matériau conducteur ionique obtenue à l'étape e); g) on effectue un traitement thermique et/ou une compression mécanique de l'empilement obtenu à l'étape e) pour obtenir une batterie en couches minces entièrement solide.

## **BATTERIE ENTIEREMENT SOLIDE COMPRENANT UN ELECTROLYTE SOLIDE ET UNE COUCHE DE MATERIAU CONDUCTEUR IONIQUE**

### **Domaine technique**

- 5 La présente invention se rapporte au domaine des batteries et notamment des batteries à ions de lithium. Elle concerne plus particulièrement les batteries à ions de lithium (« batteries Li-ion ») entièrement solides, et un nouveau procédé de fabrication de telles batteries.

### **Etat de la technique**

- 10 On connaît plusieurs modes de fabrication des batteries à ions de lithium (« batteries Li-ion »). Les électrodes des batteries Li-ion peuvent être fabriquées à l'aide de techniques d'impression ou de dépôt connues de l'homme du métier, notamment le dépôt par l'enduction au rouleau (« roll coating ») ou par racle (« doctor blade »), ou encore le dépôt par coulage en bande (« tape casting »). Ces techniques consistent à enduire une encre  
15 contenant des particules de taille micrométrique de matériaux actifs sur des collecteurs de courant métalliques pour déposer des couches d'une épaisseur typiquement comprise entre 50 et 400 µm. En fonction de l'épaisseur de l'électrode, de sa porosité et de la taille des particules des matériaux actifs, la puissance et l'énergie de la batterie peuvent être modulées.
- 20 Ces batteries présentent la particularité de contenir des électrolytes liquides ou sous forme de polymères gélifiés afin d'assurer le transport des ions lithium entre les différentes particules actives des électrodes. Ces électrolytes sont constitués de solvants aprotiques dans lesquels sont dissous des sels de lithium. Cependant, ces électrolytes tendent à se dégrader sous l'effet de potentiels électriques et/ou de températures trop  
25 élevées. Cette dégradation peut être violente et rapide en cas de court-circuit interne, et favoriser un emballement thermique de toute la cellule batterie.

- En dehors des problèmes de sûreté de fonctionnement et de durabilité inhérentes à l'utilisation d'électrolytes à base de solvants aprotiques, ces architectures ne permettent pas non plus d'optimiser les performances électrochimiques de la cellule. La porosité  
30 nécessaire au mouillage des électrodes induit une perte de densités d'énergie volumique et massique des électrodes.

La réalisation de batteries Li-ion entièrement solides, sans électrolytes liquides à base de solvants aprotiques, permettrait d'accroître considérablement les performances des batteries Li-ion. Pour atteindre une haute densité d'énergie volumique, il faudrait disposer

d'électrodes de batteries sous la forme de couches minces compactes, dans lesquelles les ions lithium peuvent facilement diffuser, sans avoir à ajouter d'électrolytes conducteurs des ions lithium ni de particules conducteurs de l'électricité dans les électrodes.

5 De telles électrodes et batteries entièrement solides peuvent être déposées à l'aide de techniques de dépôt sous vide, tels que PVD et/ou CVD. On obtient ainsi des électrodes de batteries totalement solides, sans porosité et ne contenant ni liant, ni électrolyte organique, ni conducteurs électroniques dans les électrodes. Ces techniques permettent également de déposer des couches d'électrolyte sur les électrodes. Ces dépôts sont conformaux, suivent parfaitement la rugosité de surface, sont très adhérent et ne  
10 nécessitent pas de traitement thermique à haute température. Les techniques de dépôt sous vide permettent ainsi de garantir une définition précise de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, sans inter-diffusion de l'une des couches dans l'autre, ni risque de mauvais contact mécanique ponctuel entre les deux couches. On obtient ainsi des interfaces de qualité, peu résistives, bien adaptées à la réalisation de batteries entièrement solides,  
15 dotées de fortes densités de puissance.

Cependant, ces techniques de dépôt sous vide sont coûteuses à mettre en œuvre et ne permettent pas d'accéder à des compositions chimiques complexes, avec plus de deux ou trois éléments chimiques distincts. De plus les épaisseurs accessibles avec ces techniques restent limitées et ne dépassent que très rarement les 5 µm.

20 Plus récemment on a déposé des couches minces par électrophorèse de nanoparticules. Cette technique est plus aisée à mettre en œuvre que les techniques de dépôt sous vide, elle permet en outre de réaliser des électrodes avec des formulations chimiques plus complexes, voir des électrodes composées de deux phases distinctes. Les couches de nanoparticules ainsi déposées peuvent être consolidées par un simple séchage ou par  
25 des traitements thermiques à relativement basses températures. Cela limite l'inter-diffusion aux interfaces, un phénomène indésirable qui peut donner naissance à de nouveaux composés chimiques, dont les propriétés de conductivité ioniques et/ou électroniques peuvent être très différents de celles du composant d'origine. Ainsi on obtient des couches d'électrodes et d'électrolyte entièrement solides, denses et  
30 fonctionnelles.

Les techniques utilisant des encres ne permettent pas de faire le dépôt en couches très minces. Et si l'on voulait utiliser ces techniques pour faire des électrodes entièrement solides, il faudrait effectuer un recuit de déliantage pour brûler les produits organiques ayant servis à réaliser les encres, et il faudrait consolider les couches. La consolidation se  
35 fait typiquement par un traitement thermique à haute température, appelé frittage. Le

frittage conduit au retrait, cela ne permet pas de travailler directement sur des substrats métalliques sans risque de fissuration. De plus, à cause de la température élevée le frittage favorise l'inter-diffusion aux différentes interfaces, avec les inconvénients décrits ci-dessus.

- 5 Pour réduire les porosités entre les particules sans recourir au frittage à haute température on utilise des conducteurs ioniques solides et relativement fusibles pour lier les particules d'électrodes et d'électrolyte entre elles ou pour lier les particules d'électrolyte entre elles. Cela permet aussi d'améliorer l'intégrité de la couche d'encapsulation de la batterie finale.
- 10 La qualité de l'encapsulation est d'une importance capitale pour les batteries de type Li-ion. En effet, afin de garantir leur durée de vie calendaire, les batteries Li-ion doivent être parfaitement encapsulées et protégées de l'environnement externe. Les techniques de déposition par ALD (Atomic layer deposition) sont particulièrement bien adaptées pour recouvrir les surfaces des cellules batteries de manière totalement étanche et conforme.
- 15 Les couches d'encapsulation ainsi obtenues sont généralement constituées d'oxydes, de type  $Al_2O_3$  ou autre, d'une épaisseur de l'ordre d'une cinquantaine de nanomètres. Ces couches sont par conséquent très fragiles mécaniquement et nécessitent une surface d'appui rigide. Le dépôt d'une couche fragile sur une surface souple conduirait à la formation de fissures, engendrant une perte d'intégrité de cette couche de protection. Par
- 20 ailleurs, pour permettre industriellement une vitesse de dépôt relativement élevée, ces couches doivent être déposées à une température assez élevée, comprise entre 200 et 300°C. Or, les électrolytes usuels à base de polymères contenant des sels de lithium ne résistent pas à de telles températures et ne présentent pas une surface suffisamment rigide pour garantir la réalisation d'une encapsulation de qualité avec les procédés de
- 25 dépôt par ALD.

Un premier but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de batteries en couches minces entièrement solides, n'induisant pas l'apparition de phases à l'interface entre les deux couches d'électrolytes à assembler mais également entre les couches d'électrolyte et électrode.

- 30 Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de batterie, pouvant être constituée d'assemblages multicouches de cellules entièrement solides et performantes, à basse température sans induire de phénomène d'interdiffusion au niveau des interfaces avec les électrodes, ou tout autre transition vitreuse des films d'électrolyte solide induite par des procédés d'assemblages trop chauds.

Un autre but de l'invention est de permettre d'assembler à basse température des films minces d'électrolyte solides de natures différentes afin d'optimiser les choix d'électrolytes sur chacune des électrodes de manière à bénéficier des meilleurs compromis en terme de stabilité chimique des interfaces, de conductivité ionique et d'isolation électrique.

- 5 Un autre but de la présente invention est de faciliter l'encapsulation de la batterie.

Un autre but de la présente invention est de garantir la rigidité mécanique nécessaire à la réalisation d'une encapsulation de qualité.

- 10 Encore un autre but est d'obtenir au sein de la batterie une résistance interne suffisamment faible, c'est-à-dire une conduction ionique suffisamment élevée dans l'électrolyte pour permettre à la batterie de délivrer une densité de puissance importante.

Un autre but de l'invention est de fabriquer des batteries en couches minces par un procédé pouvant être mis en œuvre industriellement de manière assez simple.

### **Objets de l'invention**

- 15 Un premier objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant les étapes successives suivantes :
- a) on dépose une couche comprenant au moins un matériau d'anode (appelée ici « couche de matériau d'anode ») sur son substrat conducteur, de préférence sélectionné dans le groupe formé par une feuille métallique, une bande métallique,  
20 une feuille isolante métallisée, une bande isolante métallisée, un film isolant métallisé, lesdits substrats conducteurs, ou leurs éléments conducteurs, pouvant servir comme collecteur de courant anodique ;
  - b) on dépose une couche comprenant au moins un matériau de cathode (appelée ici « couche de matériau de cathode ») sur son substrat conducteur, de préférence  
25 sélectionné dans le groupe formé par une feuille métallique, une bande métallique, une feuille isolante métallisée, une bande isolante métallisée, un film isolant métallisé, lesdits substrats conducteurs, ou leurs éléments conducteurs, pouvant servir comme collecteur de courant cathodique, étant entendu que les étapes a) et b) peuvent être inversées ;
  - 30 c) on dépose une couche comprenant au moins un matériau d'électrolyte solide (appelée ici « couche de matériau d'électrolyte ») sur au moins une couche obtenue à l'étape a) et/ou b) ;
  - d) on dépose une couche d'une solution d'un matériau conducteur ionique, de préférence, au moins un sel de lithium:

- soit sur la couche de matériau d'anode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau de cathode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide ;
  - soit sur la couche de matériau de cathode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau d'anode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide ;
- 5
- e) on sèche la dite couche de la dite solution du matériau conducteur ionique obtenue à l'étape d) afin d'obtenir une couche d'un matériau conducteur ionique; l'épaisseur de la couche dudit matériau conducteur ionique étant inférieure à 10
- 10  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 5  $\mu\text{m}$ , et encore plus préférentiellement inférieure à 2  $\mu\text{m}$  ;
- f) on empile face sur face successivement une couche de matériau d'anode obtenue à l'étape a), c) ou e) avec une couche de matériau de cathode obtenue à l'étape b), c) ou e), étant entendu que l'empilement comprend au moins une couche de
- 15 matériau d'électrolyte solide obtenue à l'étape c) et au moins une couche d'un matériau conducteur ionique obtenue à l'étape e) ;
- g) on effectue un traitement thermique et/ou une compression mécanique de l'empilement obtenu à l'étape e) pour obtenir une batterie en couches minces entièrement solide.

20

Avantageusement, un traitement thermique de recristallisation ou une consolidation de la couche d'anode et/ou de cathode et/ou d'électrolyte est effectué à une température comprise entre 300°C et 1000°C, de préférence entre 400°C et 800°C, et encore plus préférentiellement entre 500°C et 700°C. Avantageusement, le traitement thermique de

25 recristallisation de la couche d'anode et/ou de cathode et/ou d'électrolyte est effectué après l'étape a) et/ou b) de dépôt de la couche d'anode et/ou de cathode, et/ou après l'étape c) de dépôt de la couche d'électrolyte.

Avantageusement, après l'étape a) et/ou b) de dépôt de la couche d'anode et/ou de

30 cathode, et/ou après l'étape c) de dépôt de la couche d'électrolyte, un traitement thermique de recristallisation de la couche respectivement d'anode et/ou de cathode et/ou d'électrolyte est effectué, de préférence à une température comprise entre 300°C et 1000°C, plus préférentiellement entre 400°C et 800°C, et encore plus préférentiellement entre 500°C et 700°C.

35 De préférence, le matériau conducteur ionique employé à l'étape d) est choisi parmi :

- a. les silicates, de préférence choisis parmi  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$

- b. les composés vitrocéramiques choisis parmi les mélanges  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{Li}_2\text{SiO}_4$ ,
- c. les conducteurs ioniques des ions lithium choisis parmi :  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiPO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiVO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  
 5 ou un mélange de ces composés.
- d. les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi :  $\text{Li}_3\text{OA}$  avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ;  $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$  avec  $0 < x \leq 3$ , M un métal divalent, de préférence  
 10 au moins un des éléments choisi parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ;  $\text{Li}_{(3-x)}\text{N}_{x/3}\text{OA}$  avec  $0 \leq x \leq 3$ , N un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de  
 15 préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou  $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$ , avec X et Y des halogénures et  $0 \leq z \leq 1$ .

De préférence, les matériaux conducteurs ioniques des ions lithium sont utilisés sous  
 20 forme amorphe.

Avantageusement, les matériaux conducteurs ioniques des ions lithium comportent au moins un composé additionnel, choisi de préférence, parmi les sels d'halogénures, et  
 25 avantageusement choisi parmi les sels  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$  et  $\text{NaF}$ .

Les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte solide sont déposées parmi au moins  
 l'une des techniques suivantes :

- (i) dépôt physique par phase vapeur (PVD), et plus particulièrement par évaporation sous vide, par ablation laser, par faisceau d'ions, par pulvérisation cathodique ;
- 30 (ii) dépôt chimique par phase vapeur (CVD), et plus particulièrement assisté par plasma (PECVD), assisté par laser (LACVD), ou assisté par aérosol (AA-CVD) ;
- (iii) dépôt de couches atomiques (ALD) ;
- (iv) électropulvérisation ;
- (v) électrophorèse ;
- 35 (vi) aérosol déposition ;
- (vii) sol-gel ;
- (viii) trempage, plus particulièrement par trempage-retrait (dip-coating), trempage-tournelette (spin-coating), ou par le procédé Langmuir-Blodgett.

De préférence, les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte sont déposées par électropulvérisation, électrophorèse, à partir d'un aérosol, trempage, et sont de préférence, toutes déposées par électrophorèse.

5

Avantageusement, les couches de matériau d'anode et/ou de cathode comprennent en outre des matériaux conducteurs électroniques, et en particulier de graphite, et/ou des nanoparticules de matériaux conducteurs des ions lithium, du type de ceux utilisés pour réaliser les films d'électrolyte, ou des matériaux polymère comportant des groupements ioniques.

10

Dans un mode de réalisation particulier, les couches d'anode et/ou de cathode et/ou d'électrolyte sont réalisées par un dépôt de nanoparticules respectivement de matériau d'anode, de cathode ou d'électrolyte parmi l'une au moins des techniques suivantes :

15

De préférence, les couches de nanoparticules de matériau d'anode, de cathode et d'électrolyte sont toutes déposées par électrophorèse.

Avantageusement, le traitement thermique permettant l'assemblage de la batterie est réalisé à une température comprise entre 50°C et 500°C, de préférence à une température inférieure à 350 °C, et encore plus préférentiellement entre 100°C et 200°C et/ou en ce que la compression mécanique des couches à assembler est réalisée à une pression comprise entre 10 et 100 MPa, de préférence entre 20 et 50 MPa.

25

La couche de matériau d'anode a) est réalisée à partir d'un matériau choisi parmi :

- (i) les oxynitrides d'étain (de formule typique  $\text{SnO}_x\text{N}_y$ ) ;
- (ii) le phosphate de fer lithié (de formule typique  $\text{LiFePO}_4$ ) ;
- (iii) 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  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $a + b \leq 2$ ,  $0 < c < 10$ ,  $0 < y < 24$ ,  $0 < z < 17$ ;  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$  avec  $\text{X}_n$  au moins un des éléments parmi F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb et  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $a + b > 0$ ,  $a + b \leq 2$ ,  $0 < c < 10$ ,  $0 < y < 24$  et  $0 < z < 17$ ; et  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$  avec  $\text{X}_n$  au moins un des éléments parmi F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb et  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $a + b \leq 2$ ,  $0 < y \leq 4$  et  $0 < z \leq 3$ ;

30

35

- (iv) les nitrures de type  $\text{Si}_x\text{N}_y$  (en particulier avec  $x=3$  et  $y=4$ ),  $\text{Sn}_x\text{N}_y$  (en particulier avec  $x=3$  et  $y=4$ ),  $\text{Zn}_x\text{N}_y$  (en particulier avec  $x=3$  et  $y=4$ ),  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  (avec  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) ;
- (v) les oxydes  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$  et  $\text{TiO}_2$ .

5

La couche de matériau de cathode b) est réalisée à partir d'un matériau de cathode choisi parmi :

- (i) les oxydes  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$  (où  $x$  est sélectionné parmi  $\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Nd}$ , autres terres rares, et où  $0 < x < 0,1$ ),  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$  ;
- (ii) les phosphates  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ; les phosphates de formule  $\text{LiMM}'\text{PO}_4$ , avec  $M$  et  $M'$  ( $M \neq M'$ ) sélectionnés parmi  $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{V}$  ;
- (iii) toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants :  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{TiS}_2$ , les oxysulfures de titane ( $\text{TiO}_y\text{S}_z$ ), les oxysulfures de tungstène ( $\text{WO}_y\text{S}_z$ ),  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuS}_2$ .

10

15

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

20

25

30

35

- les grenats de formule  $\text{Li}_d\text{A}^1_x\text{A}^2_y(\text{TO}_4)_z$  où
  - $\text{A}^1$  représente un cation de degré d'oxydation +II, de préférence  $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Y}, \text{Gd}$  ; et où
  - $\text{A}^2$  représente un cation de degré d'oxydation +III, de préférence  $\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Ti}, \text{La}$  ; et où
  - $(\text{TO}_4)$  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  $\text{TO}_4$  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  $\text{Al}, \text{Fe}, \text{As}, \text{V}, \text{Nb}, \text{In}, \text{Ta}$  ;
  - sachant que :  $d$  est compris entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 9, et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 ;  $x$  est de 3 mais peut être compris entre 2,6 et 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ;  $y$  est de 2 mais peut être compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) et  $z$  est de 3 mais peut être compris entre 2,9 et 3,1 ;
- les grenats, de préférence choisi parmi : le  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ; le  $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$  ; le  $\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Nb}_{1,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{12}$  ; le  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  avec  $M = \text{Nb}$  ou  $\text{Ta}$  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  $M = \text{Nb}$  ou  $\text{Ta}$  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  $M = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$  ou  $\text{Ta}$  ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
- 5 ○ les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : le  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ; le  $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$  avec  $M = \text{Al}$  ou  $\text{Y}$  et  $0 \leq x \leq 1$  ; le  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $M = \text{Al}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Ga}$  ou un mélange des trois composés et  $0 \leq x \leq 0,8$  ; le  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1$  et  $M = \text{Al}$  ou  $\text{Y}$  ou un mélange des deux composés ; le  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $M = \text{Al}$ ,  $\text{Y}$  ou un mélange des deux composés et  $0 \leq x \leq 0,8$  ; le  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$ , ou le  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$  ;
- 10 ou le  $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$  avec  $0 \leq x \leq 0,8$  et  $0 \leq y \leq 1,0$  &  $0 \leq z \leq 0,6$  et  $M = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$  ou  $\text{Y}$  ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; le  $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ , avec  $M = \text{Al}$  et/ou  $\text{Y}$  et  $\text{Q} = \text{Si}$  et/ou  $\text{Se}$ ,  $0 \leq x \leq 0,8$  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  $M = \text{Al}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Ga}$  ou un mélange des trois composés et  $\text{Q} = \text{Si}$  et/ou  $\text{Se}$ ,  $0 \leq x \leq 0,8$  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
- 15  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1$  ;  $0 \leq z \leq 0,6$  avec  $M = \text{Al}$  ou  $\text{Y}$  ou un mélange des deux composés et  $\text{Q} = \text{Si}$  et/ou  $\text{Se}$  ; ou  $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ , avec  $0 \leq x \leq 1$  et  $\text{N} = \text{Cr}$  et/ou  $\text{V}$ ,  $M = \text{Sc}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Se}$  ou  $\text{Si}$ , ou un mélange de ces composés ;
- les composés soufrés lithiés, de préférence choisi parmi : le  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  avec
- 20  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Sc}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Sc}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Ge}_{z-y}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Ge}_{(z-y)}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ;
- 25 ○ les borates lithiés, de préférence choisi parmi : le  $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$  avec  $M = \text{Al}$  ou  $\text{Y}$  et  $0 \leq x \leq 1$  ; le  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$  avec  $M = \text{Al}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Ga}$  ou un mélange des trois composés et  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1$  ; 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  $M = \text{Al}$  ou  $\text{Y}$  ; le  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$  avec  $M = \text{Al}$ ,  $\text{Y}$  ou un mélange des deux composés et  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1$  ; le  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ , le  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ , le
- 30  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$ , 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 matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore (appelés LiPON et LIBON) pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium,
- 35 ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les de lithium de phosphore ;
- 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  $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$  ;

- les silicates, de préférence choisis parmi  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  ;
- les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi :  $\text{Li}_3\text{OA}$  avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ;  $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$  avec  $0 < x \leq 3$ , M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisis parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ;  $\text{Li}_{(3-x)}\text{N}_{x/3}\text{OA}$  avec  $0 \leq x \leq 3$ , N un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou  $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$ , avec X et Y des halogénures et  $0 \leq z \leq 1$ .

15 Dans un mode de réalisation particulier, le procédé comprend en outre une étape h) d'encapsulation de la batterie obtenue à l'étape g) par dépôt d'au moins une couche d'encapsulation de matériau céramique, vitreux ou vitrocéramique.

20 De préférence, la taille des nanoparticules de matériaux d'électrolyte est inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 30 nm.

25 De préférence, les substrats conducteurs sont en aluminium, en cuivre, en acier inoxydable, en titane ou en nickel, de préférence en nickel, et éventuellement revêtus d'un métal noble choisis parmi les métaux suivants : l'or, le platine, le palladium, le vanadium, le cobalt, le nickel, le manganèse, de niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le titane, le palladium, le zirconium, le tungstène ou tout alliage comprenant au moins un de ces métaux.

Un autre objet de l'invention concerne une batterie susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention.

30 Avantageusement, la capacité surfacique de la cathode est supérieure ou égale à la capacité surfacique de l'anode.

Dans un mode de réalisation préféré, l'empilement des couches de cathode et d'anode est décalé latéralement.

35 Avantageusement, la batterie comprend au moins une couche d'encapsulation, de préférence une couche en oxyde céramique, en verre ou en vitrocéramique.

Encore plus avantageusement, la batterie comprend une deuxième couche d'encapsulation organique déposée sur ladite première couche d'encapsulation, ladite deuxième couche d'encapsulation étant de préférence en silicone ou parylène.

5 De préférence, ladite au moins une couche d'encapsulation revêt totalement quatre des six faces de ladite batterie et partiellement les deux faces restantes, située sous les métallisations servant à la connectique de la batterie.

Dans un mode de réalisation particulier, la batterie comprend des terminaisons au niveau où les collecteurs de courant cathodique, respectivement anodique, sont apparents.

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

### Description détaillée de l'invention

15 Dans le cadre de la présente invention, on entend par « dépôt électrophorétique » ou « dépôt par électrophorèse » une couche déposée par un procédé de dépôt de particules préalablement mises en suspension dans un milieu liquide, sur un substrat de préférence conducteur, le déplacement des particules vers la surface du substrat étant généré par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes placées dans la suspension, l'une des électrodes constituant le substrat conducteur sur lequel le dépôt est effectué, l'autre électrode (« contre-électrode ») étant posée dans la phase liquide. Un dépôt dit  
20 « dense » de particules se forme sur le substrat, si le potentiel zêta de la suspension des particules présente une valeur appropriée, et/ou suite à un traitement spécifique de densification de nature thermique et/ou mécanique. Ce dépôt présente une structure particulière et reconnaissable par l'homme du métier qui le distingue des dépôts obtenus par toute autre technique.

25 Dans le cadre du présent document, la taille d'une particule est sa plus grande dimension. Ainsi, une « nanoparticule » est une particule dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nm. La « taille de particules » ou « taille moyenne de particules » d'une poudre ou d'un ensemble des particules est donnée en  $D_{50}$ .

30 On entend ici par batterie « tout solide » (appelée aussi ici batterie « entièrement solide »), une batterie comprenant une couche mince entièrement solide d'anode, une couche mince entièrement solide d'électrolyte et une couche mince entièrement solide de cathode, i.e. des couches possédant une grande précision géométrique, notamment une épaisseur contrôlée avec précision, et un très faible nombre de défauts. Dans le cadre de la présente invention l'épaisseur de chacune des couches minces présentes au sein de la

- batterie, après densification, est inférieure à 10  $\mu\text{m}$  et préférentiellement inférieure à 5  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de la couche d'électrolyte après densification est avantageusement inférieure à 5  $\mu\text{m}$ , préférentiellement inférieure à 2  $\mu\text{m}$  et encore plus préférentiellement inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . La porosité de chacune des couches minces présentes au sein de la batterie, après densification, est inférieure à 15%, préférentiellement inférieure à 10% et encore plus préférentiellement inférieure à 5%. La batterie, résultant de l'assemblage de ces couches minces entièrement solides, présente à la fois une densité de puissance accrue et une meilleure densité d'énergie. Ces batteries présentent aussi une durée de vie améliorée pouvant résister à des expositions en températures élevées sans se détériorer.
- 10 Ces batteries, une fois fabriquées, ne comprennent pas de matériau en phase liquide.
- On entend par « sel de lithium » tout composé qui se dissocie sous forme ionique dans un solvant approprié. On entend par « capacité surfacique » d'une électrode la quantité d'ion lithium susceptible d'être insérée dans une électrode (exprimée en  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ).
- 15 Pour répondre aux inconvénients précédemment cités, l'inventeur a mis au point un nouveau procédé de fabrication de batterie tout solide, constituée d'assemblages multicouches de cellules entièrement solides et performantes, et ce, à basse température. Les objectifs sont atteints par la mise en œuvre d'un procédé de fabrication d'une batterie en couche mince comprenant au moins une couche d'un matériau conducteur ionique.
- 20 Afin d'obtenir des batteries possédant une bonne densité d'énergie et de puissance, les batteries obtenues par le procédé selon l'invention sont de structure multicouches, contrairement aux structures planaires des batteries en couches minces conventionnelles.
- Lors de la fabrication de la batterie, avantageusement, les couches d'anode et/ou de cathode et/ou d'électrolyte subissent un traitement thermique de recristallisation ou une consolidation permettant de densifier les couches. Ce traitement thermique de recristallisation de la couche est effectué à une température comprise entre 300°C et 1000°C, de préférence entre 400°C et 800°C, et encore plus préférentiellement entre 500°C et 700°C. Avantageusement, le traitement thermique de recristallisation de la couche d'anode et/ou de cathode et/ou d'électrolyte est effectué après l'étape a) et/ou b) de dépôt de la couche d'anode et/ou de cathode, et/ou après l'étape c) de dépôt de la couche d'électrolyte.
- 25
- 30
- Concernant ces consolidations, idéalement chacune des électrodes (anode et cathode) est consolidée séparément avant le dépôt d'une couche comprenant au moins un matériau d'électrolyte solide. Une fois le dépôt de cette couche d'électrolyte solide réalisé sur au moins une des électrodes (anode ou cathode) et séché, soit on consolide, ie
- 35

recristallise ce dépôt d'électrolyte avant l'application d'un matériau conducteur ionique, de préférence au moins un sel de lithium, qui servira ensuite à faire l'assemblage à basse température, soit on dépose le matériau conducteur ionique, de préférence au moins un sel de lithium, sur cette couche séchée, sur laquelle des porosités peuvent rester  
5 présentes, alors dans ce cas le matériau conducteur ionique servira à l'assemblage et au frittage en solution (consolidation) des particules d'électrolyte solide.

De plus, après fabrication et dépôt d'au moins une couche d'un matériau conducteur ionique, ces batteries sont assemblées à une température relativement basse, i.e. à une  
10 température inférieure à 500°C, de préférence inférieure à 350°C et ce sans diminuer les capacités surfaciques des électrodes constitutives de la batterie résultante. La réalisation d'une batterie "tout solide" nécessite le recours à des matériaux stables dimensionnellement, afin de fiabiliser le comportement de la batterie, notamment en ce qui concerne la limitation des contraintes de déformation sur l'encapsulation ou sur les  
15 électrodes.

Les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte solide sont déposées parmi au moins l'une des techniques suivantes, connues en tant que telles :

- Le dépôt physique par phase vapeur (PVD), et plus particulièrement par évaporation sous vide, par ablation laser, par faisceau d'ions, par pulvérisation  
20 cathodique ;
- Le dépôt chimique par phase vapeur (CVD), et plus particulièrement assisté par plasma (PECVD), assisté par laser (LACVD), ou assisté par aérosol (AA-CVD) ;
- Le dépôt de couches atomiques (ALD) ;
- L'électropulvérisation ;
- 25 - L'électrophorèse ;
- Le dépôt par aérosol ;
- La technique sol-gel ;
- Le trempage, plus particulièrement le trempage-retrait (dip-coating), le trempage-tournette (spin-coating), ou le procédé Langmuir-Blodgett.

30 Selon l'invention, les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte solide sont avantageusement déposées par électrophorèse. Le dépôt électrophorétique de particules se fait par l'application d'un champ électrique entre le substrat sur lequel est réalisé le dépôt et une contre-électrode, permettant de mettre en mouvement les particules  
35 chargées de la suspension colloïdale, et de les déposer sur le substrat. L'absence de liants et d'autres solvants déposés en surface avec les particules permet d'obtenir des dépôts très compacts. La compacité obtenue grâce au dépôt électrophorétique limite

largement le risque de craquelures ou d'apparition d'autres défauts dans le dépôt pendant les étapes de séchage. De plus la vitesse de dépôt peut être très élevée en fonction du champ électrique appliqué et de la mobilité électrophorétique des particules en suspension.

5

Selon l'invention, le procédé de fabrication d'une batterie tout solide selon l'invention comprend une étape a) de dépôt d'une couche de matériaux d'anode, qui sont de préférence choisis parmi :

- (i) les oxynitrides d'étain (de formule typique  $\text{SnO}_x\text{N}_y$ ) ;
- 10 (ii) le phosphate de fer lithié (de formule typique  $\text{LiFePO}_4$ ) ;
- (iii) 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  $a>0$ ,  $b>0$ ,  $a+b\leq 2$ ,  $0<c<10$ ,  $0<y<24$ ,  $0<z<17$ ;  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$  avec  $\text{X}_n$  au moins un des éléments parmi F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb et  $a>0$ ,  $b>0$ ,  $a+b>0$ ,  $a+b\leq 2$ ,  $0<c<10$ ,  $0<y<24$  et  $0<z<17$ ; et  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$  avec  $\text{X}_n$  au moins un des éléments parmi F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb et  $a>0$ ,  $b>0$ ,  $a+b\leq 2$ ,  $0<y\leq 4$  et  $0<z\leq 3$ .
- 15 (iv) les nitrures de type  $\text{Si}_x\text{N}_y$  (en particulier avec  $x=3$  et  $y=4$ ),  $\text{Sn}_x\text{N}_y$  (en particulier avec  $x=3$  et  $y=4$ ),  $\text{Zn}_x\text{N}_y$  (en particulier avec  $x=3$  et  $y=4$ ),  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  (avec  $\text{M} = \text{Co}$ , Ni, Cu) ;
- 20 (v) les oxydes  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$  et  $\text{TiO}_2$ .

Le  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est particulièrement préférée ; c'est est un matériau à insertion qui insère les ions de lithium de manière réversible, sans induire de déformation du matériau hôte.

25

Selon l'invention, le procédé de fabrication d'une batterie tout solide comprend une étape b) de dépôt d'une couche de matériaux de cathode, de préférence par électrophorèse ; ces matériaux sont de préférence choisis parmi :

- (i) les oxydes  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$  (où X est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, autres terres rares, et où  $0 < x < 0,1$ ),  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$  ;
- 30 (ii) les phosphates  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ;
- (iii) toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants :  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{TiS}_2$ , les oxysulfures de titane ( $\text{TiO}_y\text{S}_z$ ), les oxysulfures de tungstène ( $\text{WO}_y\text{S}_z$ ),  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuS}_2$ .
- 35

L'électrode de cathode, constituée d'un film mince de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  déposé sur un substrat métallique, de préférence en nickel, est avantageusement déposée sans avoir recours à des techniques du vide, ni salles sèches, qui sont des équipements très coûteux. En effet, le  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , comme le  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ , n'est pas très sensible contre l'air, mais il faut tout de même éviter l'exposition prolongée. En revanche, l'impact d'une exposition des matériaux de cathode à l'air pendant la fabrication des électrodes reste négligeable car la durée de mise en œuvre est relativement courte.

Pour le dépôt de l'anode ou de la cathode, on peut ajouter aux matériaux cités précédemment des nanoparticules de matériaux conducteurs électroniques, et en particulier de graphite, et/ou des nanoparticules de matériaux conducteurs ioniques, du type de ceux utilisés pour réaliser les films d'électrolyte (décrits ci-après), ou des matériaux polymère comportant des groupements ioniques.

Pour des nanoparticules d'une taille inférieure à environ 100 nm, les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte peuvent être déposées par électropulvérisation, électrophorèse, à partir d'un aérosol ou par trempage.

Avantageusement, les couches de matériaux d'anode et de cathode sont déposées par électrophorèse à partir d'une suspension de nanoparticules de matériau d'anode et de cathode respectivement. Ces couches sont avantageusement déposées directement sur leur substrat métallique utilisé comme collecteur de courant.

Avantageusement, les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte sont toutes déposées par électrophorèse. Ce mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention permet d'obtenir des couches denses et compactes de nanoparticules, notamment par auto-densification (appelé « self-sintering ») de la couche de nanoparticules lors de l'étape de dépôt électrophorétique, de séchage et/ou de traitement thermique à basse température. Par ailleurs, les couches de nanoparticules de matériaux d'anode ou de cathode déposées par électrophorèse étant compactes, le risque de fissuration de la couche après séchage est réduit, et ce, contrairement aux couches de nanoparticules réalisées à partir d'encre ou de fluides ayant de faibles extraits secs et pour lesquels les dépôts contiennent du solvant en grande quantité, qui après séchage donne lieu à l'apparition de fissures dans le dépôt, nuisible pour le fonctionnement d'une batterie.

Selon l'invention, la couche de matériaux d'anode ou de cathode est déposée directement sur son substrat conducteur, de préférence un substrat conducteur métallique choisi parmi les matériaux suivants : nickel, aluminium, acier inoxydable, titane ou cuivre. Dans un mode de réalisation préféré, la couche de matériau d'anode ou de cathode est

déposée sur un substrat en nickel. De manière générale, on préfère que l'épaisseur du substrat conducteur métallique soit inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 5  $\mu\text{m}$ .

Lesdits substrats conducteurs peuvent être approvisionnés sous forme de feuilles, éventuellement des feuilles comprenant les motifs des électrodes pré-découpés, ou sous forme de bandes. Afin d'améliorer la qualité des contacts électriques avec les électrodes, les substrats peuvent avantageusement être revêtus d'un métal ou d'un alliage de métaux, de préférence choisi parmi l'or, le chrome, l'inox, le palladium, le molybdène, le titane, le tantale, ou l'argent.

10

Selon l'invention, le dépôt d'une couche de nanoparticules de matériau d'anode ou de cathode directement sur son substrat conducteur, par exemple par électrophorèse, permet d'obtenir une couche dense de structure nanocristalline. Cependant, la formation de joints de grains est possible, conduisant à formation d'une couche de structure particulière, entre celle d'un matériau amorphe et cristallisé, ce qui peut dans certains cas limiter la cinétique de diffusion des ions lithiums dans l'épaisseur de l'électrode. Ainsi, la puissance de l'électrode de la batterie et le cycle de vie peuvent être affectés. Avantageusement, afin d'améliorer les performances de la batterie, on effectue un traitement thermique de recristallisation pour améliorer la cristallinité, et éventuellement la consolidation de l'électrode afin de renforcer la puissance des électrodes (anode et/ou cathode).

15

20

Le traitement thermique de recristallisation de la couche d'anode et/ou de cathode est effectué à une température comprise entre 300°C et 1000°C, de préférence entre 400°C et 800°C, et encore plus préférentiellement entre 500°C et 700°C. Il doit intervenir après l'étape a) et/ou b) de dépôt de la couche d'anode et/ou de cathode, et après l'étape c) de dépôt de la couche d'électrolyte.

25

30

Selon l'invention, le procédé de fabrication d'une batterie comprend une étape c) de dépôt d'une couche de matériau d'électrolyte. La couche de matériau d'électrolyte est déposée sur la couche de matériau d'anode, et/ou sur la couche de matériau de cathode.

35

Le dépôt d'une couche d'électrolyte solide sur la couche d'anode et/ou de cathode permet de protéger la cellule électrochimique de court-circuit interne. Il permet également de réaliser une batterie entièrement solide comportant une durée de vie élevée, et simple de fabrication. La couche de matériau d'électrolyte est de préférence déposée par électrophorèse.

Plus particulièrement, les matériaux choisis en tant que matériaux d'électrolyte sont de préférence choisis parmi les matériaux suivants :

- sur la couche de matériau obtenue à l'étape a) et/ou b) :
  - o les grenats de formule  $\text{Li}_d \text{A}^1_x \text{A}^2_y (\text{TO}_4)_z$  où
    - 5       ▪  $\text{A}^1$  représente un cation de degré d'oxydation +II, de préférence Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd ; et où
    - $\text{A}^2$  représente un cation de degré d'oxydation +III, de préférence Al, Fe, Cr, Ga, Ti, La ; et où
    - $(\text{TO}_4)$  représente un anion dans lequel T est un atome de degré d'oxydation
      - 10       +IV, situé au centre d'un tétraèdre formé par les atomes d'oxygène, et dans lequel  $\text{TO}_4$  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 ;
      - 15       ▪ sachant que : d est compris entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 9, et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 ; x est de 3 mais peut être compris entre 2,6 et 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est de 2 mais peut être compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) et z est de 3 mais peut être compris entre 2,9 et 3,1;
  - 20       o les grenats, de préférence choisis parmi : le  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ; le  $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$  ; le  $\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Nb}_{1,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{12}$  ; le  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  avec  $\text{M} = \text{Nb}$  ou  $\text{Ta}$  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  $\text{Ta}$  ou un mélange des deux composés ; le  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$  avec  $0 \leq x \leq 2$  et  $\text{M} = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$  ou  $\text{Ta}$  ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
  - 25       o les phosphates lithiés, de préférence choisis parmi : le  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ; le  $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$  avec  $\text{M} = \text{Al}$  ou  $\text{Y}$  et  $0 \leq x \leq 1$  ; le  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $\text{M} = \text{Al}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Ga}$  ou un mélange des trois composés et  $0 \leq x \leq 0,8$  ; le  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1$  et  $\text{M} = \text{Al}$  ou  $\text{Y}$  ou un mélange des deux composés ; le  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $\text{M} = \text{Al}$ ,  $\text{Y}$  ou un mélange des deux composés et  $0 \leq x \leq 0,8$  ; le
    - 30        $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$ , ou le  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$  ; ou le  $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$  avec  $0 \leq x \leq 0,8$  et  $0 \leq y \leq 1,0$  &  $0 \leq z \leq 0,6$  et  $\text{M} = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$  ou  $\text{Y}$  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  $\text{Y}$  et  $\text{Q} = \text{Si}$  et/ou  $\text{Se}$ ,  $0 \leq x \leq 0,8$  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  $\text{Se}$ ,  $0 \leq x \leq 0,8$  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  $\text{Y}$  ou un mélange des deux composés et  $\text{Q} = \text{Si}$  et/ou  $\text{Se}$  ; ou  $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ , avec  $0 \leq x \leq 1$  et  $\text{N} = \text{Cr}$  et/ou  $\text{V}$ ,  $\text{M} = \text{Sc}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Se}$  ou  $\text{Si}$ , ou un mélange de ces composés ;
    - 35

- les composés soufrés lithiés, de préférence choisis parmi : le  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Sc}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Sc}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Ge}_{z-y}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Ge}_{(z-y)}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ;
  - 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  $\text{Y}$  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  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1$  ; 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  $\text{Y}$  ; 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  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1$  ; le  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ , 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 matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore (appelés LiPON et LIBON) pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les de lithium de phosphore ;
  - 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  $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$  ;
  - les silicates, de préférence choisis parmi  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  ;
  - les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi :  $\text{Li}_3\text{OA}$  avec  $\text{A}$  un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi  $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ;  $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$  avec  $0 < x \leq 3$ ,  $\text{M}$  un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisis parmi  $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$  ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments,  $\text{A}$  un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi  $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ;  $\text{Li}_{(3-x)}\text{N}_{x/3}\text{OA}$  avec  $0 \leq x \leq 3$ ,  $\text{N}$  un métal trivalent,  $\text{A}$  un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi  $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou  $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$ , avec  $\text{X}$  et  $\text{Y}$  des halogénures et  $0 \leq z \leq 1$  ;
- De préférence, lorsqu'on dépose une couche de matériau d'électrolyte uniquement sur la couche obtenue à l'étape b), on dépose une couche de matériau d'électrolyte choisi parmi :
- le  $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$  avec  $\text{M}=\text{Al}$  ou  $\text{Y}$  et  $0 \leq x \leq 1$  ; ou

- le  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$  ou un mélange de deux ou trois des composés et  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1,0$  ; ou
- le  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$  ou un mélange des deux composés  $\text{M}$  et  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1,0$  ; ou
- 5 ○ le  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1,0$  et  $\text{M} = \text{Al}$  ou  $\text{Y}$ , ou un mélange des deux composés ; ou
- le  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$ , ou
- le  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$  ; ou
- le  $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$  avec  $0 \leq x \leq 0,8$  et  $0 \leq y \leq 1,0$  &  $0 \leq z \leq 0,6$  et  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$  ou
- 10 ○  $\text{Y}$  ou un mélange de deux ou trois de ces composé ; ou
- Les oxydes lithiés choisis parmi les  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  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  $1,4 \leq x \leq 2$ ,  $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$  ou  $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$  ;
  - les borates lithiés, de préférence choisi parmi : le  $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$  avec  $\text{M} = \text{Al}$  ou  $\text{Y}$  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
  - 15 mélange des trois composés et  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1$  ; 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  $\text{Y}$  ; 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  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1$  ; le  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ , 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 matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore (appelés LIPON et LIBON) pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les de lithium de phosphore ;
  - 20
  - les silicates, de préférence choisis parmi  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ .
  - 25

Avantageusement, la couche d'électrolyte solide est déposée par électrophorèse de nanoparticules de matériau d'électrolyte, isolantes électriquement. Les couches obtenues sont totalement couvrantes, sans défauts localisés. La densité du courant de dépôt se concentre sur les zones les moins isolantes, notamment localisées où un défaut est éventuellement présent. Avantageusement, afin d'améliorer les performances de la batterie, la couche d'électrolyte est ensuite séchée et consolidée par traitement thermique. L'absence de défauts dans la couche d'électrolyte évite l'apparition de court-circuit rampants, d'autodécharge excessive, voire de défaillance de la cellule de la batterie.

La performance des batteries obtenues par le procédé selon l'invention est en partie due à la structure du ou des matériaux de l'électrolyte. Pour obtenir une bonne performance de la batterie, il est avantageux d'obtenir un électrolyte en verre amorphe, ou de structures nanocristallines. Ainsi, pour éviter la croissance des grains des matériaux d'électrolyte après leur dépôt, et pour éviter de créer des réactions aux interfaces, l'assemblage de la batterie ne doit pas être réalisé à une température élevée, i.e. la température ne doit pas dépasser 500°C, et de préférence doit être inférieure à 350°C.

Selon l'invention, on réalise après le dépôt de la couche de matériau d'électrolyte une couche d'un matériau conducteur ionique:

- soit sur la couche de matériau d'anode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau de cathode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide ;
- soit sur la couche de matériau de cathode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau d'anode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide.

De préférence le matériau conducteur ionique est choisi parmi des sels minéraux, et peuvent être dissous dans un solvant ; ce solvant permettant de rendre ces matériaux suffisamment fluides pour qu'ils puissent être appliqués. Cette fluidité est nécessaire pour imbiber les porosités du support lorsque ce dernier contient des porosités résiduelles, et/ou pour déposer un film fin de quelques dizaines voire de centaines de nanomètres à la surface du film d'électrolyte solide lorsque ce dernier est consolidé.

Un solvant, permettant de dissoudre le conducteur ionique, peut être employé afin de faciliter son application ; ce solvant étant complètement éliminé lors d'une étape ultérieure de séchage de la couche obtenue après le dépôt de cette solution.

Après séchage, on obtient une couche d'un matériau conducteur ionique. La batterie ainsi obtenue ne comprend donc pas de matériau en phase liquide.

Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, on dépose directement le matériau conducteur ionique par trempage-retrait (dip-coating), par trempage-tournette (spin-coating), enduction au rouleau (roll coating), racle (doctor blade), électropulvérisation, ou électrophorèse. Pour cela, on dissout dans un premier temps le matériau conducteur ionique dans un solvant approprié, on dépose le matériau conducteur ionique dissous sur la ou les couche(s) d'anode, de cathode et/ou d'électrolyte puis on sèche la couche de matériau conducteur ionique afin d'éliminer le solvant. Un tel

dépôt d'un matériau conducteur ionique permet d'augmenter considérablement la conductivité ionique de l'électrolyte et d'améliorer l'adhésion entre la couche sur laquelle a été déposée le matériau conducteur ionique et la couche en regard, qui peut être une couche d'anode, de cathode ou d'électrolyte. Cette amélioration est essentiellement liée au fait que ces matériaux de liaison ont des faibles températures de fusion permettant de faire un frittage en solution pendant l'assemblage ou des propriétés mécaniques très malléables afin de garantir un remplissage parfait des contacts entre deux interfaces rugueuses.

De préférence, le matériau conducteur ionique employé à l'étape d) est choisi parmi :

- 10 a. les silicates, de préférence choisis parmi  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
- b. les composés vitrocéramiques choisis parmi les mélanges  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{Li}_2\text{SiO}_4$ ,
- c. les conducteurs ioniques des ions lithium choisis parmi :  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiPO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiVO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  
15 ou un mélange de ces composés.
- d. les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi :  $\text{Li}_3\text{OA}$  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  
20 ces éléments ;  $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$  avec  $0 < x \leq 3$ , M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisis parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I  
25  $\leq x \leq 3$ , N un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou  $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$ , avec X et Y des halogénures et  $0 \leq z \leq 1$ .

30 Avantageusement, les matériaux conducteurs ioniques des ions lithium ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiPO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiVO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , ou un mélange de ces composés) comportent au moins un composé additionnel, choisi de préférence, parmi les sels d'halogénures, et avantageusement choisi parmi les sels  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$  et  $\text{NaF}$ .

35

Selon un mode particulier de réalisation du procédé de l'invention, les électrodes (anode et cathode) sont poinçonnées selon un motif de découpe afin de réaliser des découpes

aux dimensions de la batterie à réaliser. Le poinçonnage des électrodes peut être réalisé après l'étape c) de dépôt de la couche d'électrolyte, ou après l'étape d) de dépôt de la couche de matériau de conducteur ionique. Ces motifs comprennent trois découpes qui se jouxtent (par exemple en forme de U) et qui définissent la dimension de la batterie.

5 Une deuxième fente peut être aménagée sur le côté non découpé afin de pouvoir assurer le passage des produits nécessaires à l'encapsulation du composant. Les électrodes anodiques et cathodiques sont ensuite empilées de manière alternée afin de constituer un empilement de plusieurs cellules élémentaires. Les motifs de découpes des anodes et cathodes sont placés en configuration « tête bêche ».

10 Dans un autre mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention, les électrodes sont découpées avant l'étape c) de dépôt de la ou les couche(s) d'électrolyte, permettant le recouvrement des bords d'électrodes par un film d'électrolyte, protégeant ainsi le contact des électrodes avec l'atmosphère, et permettant d'améliorer la durée de vie  
15 calendaire de la batterie. Dans un mode de réalisation alternatif, les découpes sont réalisées sur les substrats avant les étapes a) et b) de dépôt de la couche d'anode et de cathode, permettant un recouvrement des bords d'électrodes par un film d'électrolyte. Ce mode de réalisation particulier présente l'avantage de recouvrir les bords d'électrodes avant le dépôt de la couche de matériau d'électrolyte, ce qui permet par la suite de  
20 réaliser aisément un film d'encapsulation autour des électrodes, surtout lorsque la couche d'électrolyte est composée de matériaux stables à l'humidité. Le recouvrement des bords latéraux des électrodes permet également de réduire les risques de court-circuit dans la cellule.

Enfin, une étape essentielle du procédé selon l'invention comprend un traitement  
25 thermique et/ou une compression mécanique de l'empilement obtenu précédemment pour obtenir une batterie en couches minces entièrement solide. Le traitement thermique permettant l'assemblage de la batterie est effectué à une température comprise entre 50 et 500°C, de préférence inférieure à 350 °C, et encore plus préférentiellement entre 100 et 200°C. Avantageusement, la température du traitement thermique ne dépasse pas  
30 200°C. Avantageusement, la compression mécanique des couches à assembler est effectuée à une pression comprise entre 10 et 100 MPa, de préférence entre 20 et 50 MPa.

Dans un mode de réalisation particulier, on encapsule l'empilement après l'étape  
35 d'empilement et avant l'ajout des terminaisons, en déposant une couche mince d'encapsulation pour protéger la batterie contre l'atmosphère. La couche d'encapsulation doit être stable chimiquement, résister à une température élevée et être imperméable à

l'atmosphère pour être une couche barrière efficace. Préférentiellement, la couche mince d'encapsulation est constituée d'une couche polymérique, de céramique, en verre ou en vitrocéramique, pouvant être par exemple sous forme d'oxyde, de nitrure, de phosphates, d'oxynitrure, ou de siloxane. Encore plus préférentiellement, cette couche d'encapsulation est revêtue d'une résine époxy ou de silicone ou de parylène.

La couche d'encapsulation peut être avantageusement déposée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ce qui permet d'avoir un recouvrement de l'ensemble des surfaces de l'empilement accessible. Ainsi, l'encapsulation peut ainsi réalisée directement sur les empilements, le revêtement pouvant pénétrer dans l'ensemble des cavités disponibles. Avantageusement, une seconde couche d'encapsulation organique peut être déposée sur la première couche d'encapsulation pour augmenter la protection des cellules batteries de leur environnement externe. Typiquement, le dépôt de cette seconde couche peut être réalisé par une imprégnation de silicone. Le choix d'un tel matériau vient du fait qu'il résiste à des températures élevées et la batterie peut ainsi être assemblée aisément par soudure sur des cartes électroniques sans apparition de transitions vitreuses.

Avantageusement, la batterie est encapsulée sur quatre des six faces de l'empilement. Les couches d'encapsulation entourent la périphérie de l'empilement, le reste de la protection à l'atmosphère étant assuré par les couches obtenues par les terminaisons. De manière préférentielle les connections cathodiques et anodiques sont décalées latéralement, ce qui permet à la couche d'encapsulation de fonctionner comme diélectrique pour éviter la présence de court-circuit sur ces extrémités.

Une fois l'empilement réalisé, et après l'étape d'encapsulation de l'empilement si cette dernière est réalisée, des terminaisons (contacts électriques) sont ajoutées au niveau où les collecteurs de courant cathodiques, respectivement anodiques sont apparents (non revêtus d'électrolyte isolant). Ces zones de contact peuvent être sur les côtés opposés de l'empilement pour collecter le courant mais également ou sur des côtés adjacents.

Pour réaliser les terminaisons, l'empilement, éventuellement enrobé, est 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 (+) et (-) de la batterie. Les connexions peuvent ensuite être métallisées à l'aide de techniques de dépôt plasma connu de l'homme du métier et / ou par immersion dans une résine époxy conductrice (chargée à l'argent) et / ou un bain d'étain en fusion. Les terminaisons permettent de reprendre les connections électriques alternativement positives et négatives sur chacune des extrémités. Ces terminaisons permettent de réaliser les connections électriques en

parallèle entre les différents éléments de batterie. Pour cela, seule les connections (+) sortent sur une extrémité, et les (-) sont disponibles sur les autres extrémités.

5 Cette batterie étant entièrement solide, et utilisant un matériau à insertion du lithium comme matériau d'anode, les risques de formation de dendrites de lithium métallique durant les étapes de recharge sont nuls et la capacité d'insertion de l'anode en lithium devient limitée.

10 Aussi, afin de garantir de bonnes performances en cyclage de la batterie selon l'invention l'architecture de batterie pour laquelle la capacité surfacique des cathodes est supérieure ou égale à la capacité surfacique des anodes est préférée.

15 Les couches constitutives de la batterie étant entièrement solide, le risque de formation de dendrites de lithium n'existe plus lorsque l'anode est totalement chargée. Ainsi, une telle architecture de batterie évite la création de surcharge de cellules de batterie.

20 Aussi, la réalisation d'une telle batterie avec des capacités surfaciques de cathodes supérieures ou égales à celles des anodes permet d'accroître les performances en termes de durée de vie, exprimée en nombre de cycles. En effet, les électrodes étant denses et entièrement solides, le risque de perte de contact électrique entre les particules est nul. De plus, il n'existe plus de risque de dépôt de lithium métallique dans l'électrolyte ou dans les porosités des électrodes, et enfin le risque de détérioration de la structure cristalline du matériau de cathode est inexistant.

25 Nous indiquons ici quelques modes opératoires concrets pour réaliser l'invention. On prépare une suspension du matériau d'anode par broyage/dispersion d'une poudre (par exemple de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) dans de l'éthanol absolu (typiquement à environ 10g/L avec quelques ppm d'acide citrique). On prépare une suspension de matériau de cathode par broyage/dispersion d'une poudre (par exemple de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), typiquement dans de l'eau à environ 10 g/L. On prépare également une suspension de matériau d'électrolyte céramique par broyage/dispersion d'une poudre (par exemple de  $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ ),  
30 typiquement dans de l'éthanol absolu (par exemple à 5 g/L). Pour toutes ces suspensions on conduit le broyage de manière à obtenir des suspensions stables avec des tailles de particules inférieures à 100 nm.

35 Les électrodes négatives peuvent être préparées par dépôt électrophorétique des nanoparticules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  contenues dans la suspension décrite ci-dessus, sous la forme d'un film mince déposé typiquement sur les deux faces d'un premier substrat

(épaisseur par exemple 1  $\mu\text{m}$ ) ; cette couche d'anode est ensuite traitée thermiquement à environ 600°C.

5 Les électrodes positives peuvent être préparées de la même manière, par dépôt électrophorétique à partir de la suspension de  $\text{LiMn}_2\text{O}$  décrite ci-dessus, sous la forme d'un film mince déposé typiquement sur les deux faces d'un deuxième substrat ; cette couche de cathode (épaisseur par exemple 1  $\mu\text{m}$ ) est ensuite traitée thermiquement à environ 600°C.

10 Après ces traitements thermiques, les anodes et cathode sont recouvertes d'une couche d'électrolyte céramique (par exemple en  $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ , abrégé LASP), déposée par exemple par EPD. Une épaisseur de LASP d'environ 500 nm sur chaque électrode convient pour ce matériau. Ces films d'électrolyte sont ensuite séchés et consolidés par traitement thermique à environ 600°C.

15 La formulation de conducteur ionique utilisée pour faire l'assemblage de la cellule batterie est la suivante. On prépare une solution d'un matériau conducteur ionique, par exemple une solution aqueuse de  $\text{LiPO}_3$  à 0.3% molaire par mélange stœchiométrique d'acide métaphosphorique  $\text{HPO}_3$  et de  $\text{LiOH}$ .

20 Les électrodes revêtues du film d'électrolyte solide sont ensuite revêtues d'une fine couche de conducteurs ioniques, de préférence par dip-coating (trempage) suivi d'un séchage pendant 5h à l'air. Ensuite on empile l'anode et la cathode sur leurs faces d'électrolyte revêtu comme on vient de décrire pour réaliser l'assemblage ; l'ensemble est maintenu sous pression (typiquement pendant 15 minutes à 500°C). On obtient ainsi une batterie qui peut être testée par cyclage entre 2 et 2,7 V.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant les étapes successives suivantes :
- 5 a) on dépose une couche comprenant au moins un matériau d'anode (appelée ici « couche de matériau d'anode ») sur son substrat conducteur, de préférence sélectionné dans le groupe formé par une feuille métallique, une bande métallique, une feuille isolante métallisée, une bande isolante métallisée, un film isolant métallisé, lesdits substrats conducteurs, ou leurs éléments conducteurs, pouvant
- 10 servir comme collecteur de courant anodique ;
- b) on dépose une couche comprenant au moins un matériau de cathode (appelée ici « couche de matériau de cathode ») sur son substrat conducteur, de préférence sélectionné dans le groupe formé par une feuille métallique, une bande métallique, une feuille isolante métallisée, une bande isolante métallisée, un film isolant
- 15 métallisé, lesdits substrats conducteurs, ou leurs éléments conducteurs, pouvant servir comme collecteur de courant cathodique, étant entendu que les étapes a) et b) peuvent être inversées ;
- c) on dépose une couche comprenant au moins un matériau d'électrolyte solide (appelée ici « couche de matériau d'électrolyte ») sur au moins une couche
- 20 obtenue à l'étape a) et/ou b) ;
- d) on dépose une couche d'une solution d'un matériau conducteur ionique, de préférence, au moins un sel de lithium:
- o soit sur la couche de matériau d'anode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau de cathode revêtue ou non

25 d'une couche de matériau d'électrolyte solide ;

  - o soit sur la couche de matériau de cathode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau d'anode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide ;
- e) on sèche la dite couche de la dite solution du matériau conducteur ionique
- 30 obtenue à l'étape d) afin d'obtenir une couche d'un matériau conducteur ionique; l'épaisseur de la couche dudit matériau conducteur ionique étant inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 5  $\mu\text{m}$ , et encore plus préférentiellement inférieure à 2  $\mu\text{m}$  ;
- f) on empile face sur face successivement une couche de matériau d'anode obtenue
- 35 à l'étape a), c) ou e) avec une couche de matériau de cathode obtenue à l'étape b), c) ou e), étant entendu que l'empilement comprend au moins une couche de matériau d'électrolyte solide obtenue à l'étape c) et au moins une couche d'un matériau conducteur ionique obtenue à l'étape e) ;

- g) on effectue un traitement thermique et/ou une compression mécanique de l'empilement obtenu à l'étape f) pour obtenir une batterie en couches minces entièrement solide.
- 5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'après l'étape a) et/ou b) de dépôt de la couche d'anode et/ou de cathode, et/ou après l'étape c) de dépôt de la couche d'électrolyte, un traitement thermique de recristallisation de la couche respectivement d'anode et/ou de cathode et/ou d'électrolyte est effectué, de préférence à une température comprise entre 300°C et 1000°C, plus  
10 préférentiellement entre 400°C et 800°C, et encore plus préférentiellement entre 500°C et 700°C.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le matériau conducteur ionique employé à l'étape d) est choisi parmi :
- 15 a. les silicates, de préférence choisis parmi  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
- b. les composés vitrocéramiques choisis parmi  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{Li}_2\text{SiO}_4$ ,
- 20 c. les conducteurs ioniques des ions lithium choisis parmi :  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiPO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiVO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , ou un mélange de ces composés,
- d. les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi :  $\text{Li}_3\text{OA}$  avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ;  $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$  avec  $0 < x \leq 3$ , M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisi parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ;  $\text{Li}_{(3-x)}\text{N}_{x/3}\text{OA}$  avec  $0 \leq x \leq 3$ , N un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou  $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$ , avec X et Y des halogénures et  $0 \leq z \leq 1$ .
- 25
- 30
- 35 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les matériaux conducteurs ioniques des ions lithium sont utilisés sous forme amorphe.

5. Procédé selon les revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que les matériaux conducteurs ioniques des ions lithium comportent au moins un composé additionnel, choisi de préférence, parmi les sels d'halogénures, et avantageusement choisi parmi les sels KCl, KBr, KI, KF, NaCl, NaBr, NaI et NaF.
- 5
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte solide sont déposées parmi au moins l'une des techniques suivantes :
- 10
- (i) dépôt physique par phase vapeur (PVD), et plus particulièrement par évaporation sous vide, par ablation laser, par faisceau d'ions, par pulvérisation cathodique ;
  - (ii) dépôt chimique par phase vapeur (CVD), et plus particulièrement assisté par plasma (PECVD), assisté par laser (LACVD), ou assisté par aérosol (AA-CVD) ;
  - (iii) dépôt de couches atomiques (ALD) ;
  - (iv) électropulvérisation ;
  - 15 (v) électrophorèse ;
  - (vi) aérosol déposition ;
  - (vii) sol-gel ;
  - (viii) trempage, plus particulièrement par trempage-retrait (dip-coating), trempage-tourneuse (spin-coating), ou par le procédé Langmuir-Blodgett.
- 20
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte sont déposées par électropulvérisation, électrophorèse, à partir d'un aérosol, trempage, et sont de préférence, toutes déposées par électrophorèse.
- 25
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les couches de matériau d'anode et/ou de cathode comprennent en outre des matériaux conducteurs électroniques, et en particulier de graphite, et/ou des nanoparticules de matériaux conducteurs des ions lithium, du type de ceux utilisés pour réaliser les films d'électrolyte, ou des matériaux polymère comportant des groupements ioniques.
- 30
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les couches d'anode et/ou de cathode et/ou d'électrolyte sont réalisées par un dépôt de nanoparticules respectivement de matériau d'anode, de cathode ou d'électrolyte parmi l'une au moins des techniques suivantes : électropulvérisation, électrophorèse, aérosol déposition, trempage.
- 35

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les couches de nanoparticules de matériau d'anode, de cathode et d'électrolyte sont toutes déposées par électrophorèse.
- 5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé à une température comprise entre 50°C et 500°C, de préférence à une température inférieure à 350 °C, et encore plus préférentiellement entre 100°C et 200°C et/ou en ce que la compression mécanique des couches à assembler est réalisée à une pression comprise entre 10 et 100 MPa, de préférence  
10 entre 20 et 50 MPa.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la couche de matériau d'anode a) est réalisée à partir d'un matériau choisi parmi :
- (i) les oxynitrides d'étain (de formule typique  $\text{SnO}_x\text{N}_y$ ) ;
- 15 (ii) le phosphate de fer lithié (de formule typique  $\text{LiFePO}_4$ ) ;
- (iii) 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  $a>0$ ,  $b>0$ ,  $a+b\leq 2$ ,  $0<c<10$ ,  $0<y<24$ ,  $0<z<17$ ;  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$  avec  $\text{X}_n$  au moins un des éléments parmi F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb et  $a>0$ ,  $b>0$ ,  $a+b>0$ ,  $a+b\leq 2$ ,  $0<c<10$ ,  $0<y<24$  et  $0<z<17$ ; et  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$  avec  $\text{X}_n$  au moins un des éléments parmi F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb et  $a>0$ ,  $b>0$ ,  $a+b\leq 2$ ,  $0<y\leq 4$  et  $0<z\leq 3$ ;
- 20 (iv) les nitrures de type  $\text{Si}_x\text{N}_y$  (en particulier avec  $x=3$  et  $y=4$ ),  $\text{Sn}_x\text{N}_y$  (en particulier avec  $x=3$  et  $y=4$ ),  $\text{Zn}_x\text{N}_y$  (en particulier avec  $x=3$  et  $y=4$ ),  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  (avec  $\text{M} = \text{Co}$ , Ni, Cu) ;
- 25 (v) les oxydes  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$  et  $\text{TiO}_2$ .
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la  
30 couche de matériau de cathode b) est réalisée à partir d'un matériau de cathode choisi parmi :
- (i) les oxydes  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$  (où X est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, autres terres rares, et où  $0 < x < 0,1$ ),  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$  ;
- 35 (ii) les phosphates  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ; 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 ;

(iii) toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants :  $V_2O_5$ ,  $V_3O_8$ ,  $TiS_2$ , les oxysulfures de titane ( $TiO_yS_z$ ), les oxysulfures de tungstène ( $WO_yS_z$ ),  $CuS$ ,  $CuS_2$ .

- 5 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la  
couche de matériau d'électrolyte c) est réalisée à partir de matériau d'électrolyte  
choisi parmi :
- les grenats de formule  $Li_d A^1_x A^2_y (TO_4)_z$  où
    - $A^1$  représente un cation de degré d'oxydation +II, de préférence Ca, Mg, Sr, Ba,  
10 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
    - $(TO_4)$  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  
15 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  
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  
20 encore plus préférentiellement entre 4 et 8 ; x est de 3 mais peut être compris  
entre 2,6 et 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est de 2 mais peut être  
compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) et z est de 3 mais  
peut être compris entre 2,9 et 3,1;
  - les grenats, de préférence choisi parmi : le  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ; le  $Li_6La_2BaTa_2O_{12}$  ;  
25 le  $Li_{5,5}La_3Nb_{1,75}In_{0,25}O_{12}$  ; le  $Li_5La_3M_2O_{12}$  avec  $M = Nb$  ou  $Ta$  ou un mélange des  
deux composés ; le  $Li_{7-x}Ba_xLa_{3-x}M_2O_{12}$  avec  $0 \leq x \leq 1$  et  $M = Nb$  ou  $Ta$  ou un mélange  
des deux composés ; le  $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$  avec  $0 \leq x \leq 2$  et  $M = Al, Ga$  ou  $Ta$  ou un  
mélange de deux ou trois de ces composés ;
  - les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : le  $Li_3PO_4$  ; le  $Li_3(Sc_{2-x}M_x)(PO_4)_3$   
30 avec  $M=Al$  ou  $Y$  et  $0 \leq x \leq 1$  ; le  $Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(PO_4)_3$  avec  $M = Al, Y, Ga$  ou un  
mélange des trois composés et  $0 \leq x \leq 0,8$  ; le  $Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(PO_4)_3$  avec  $0 \leq$   
 $x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1$  et  $M= Al$  ou  $Y$  ou un mélange des deux composés; le  
 $Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(PO_4)_3$  avec  $M = Al, Y$  ou un mélange des deux composés et  $0 \leq x \leq$   
0,8 ; le  $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$ , ou le  $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$  ;  
35 ou le  $Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}Si_zP_{3-z}O_{12}$  avec  $0 \leq x \leq 0,8$  et  $0 \leq y \leq 1,0$  &  $0 \leq z \leq 0,6$  et  $M= Al,$   
 $Ga$  ou  $Y$  ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; le  $Li_{3+y}(Sc_{2-x}M_x)Q_yP_{3-y}O_{12}$ ,  
avec  $M = Al$  et/ou  $Y$  et  $Q = Si$  et/ou  $Se$ ,  $0 \leq x \leq 0,8$  et  $0 \leq y \leq 1$  ; ou le  
 $Li_{1+x+y}M_xSc_{2-x}Q_yP_{3-y}O_{12}$ , avec  $M = Al, Y, Ga$  ou un mélange des trois composés et

- Q = 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 M = Al ou Y ou un mélange des deux composés et Q= Si et/ou Se ; ou  $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ , avec  $0 \leq x \leq 1$  et N= Cr et/ou V, M = Sc, Sn, Zr, Hf, Se ou Si, ou un mélange de ces composés ;
- 5 ○ les composés soufrés lithiés, de préférence choisis parmi : le  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Sc}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Sc}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Ge}_{z-y}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ; le  $\text{Li}_x\text{Ge}_{(z-y)}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  avec  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $1 \leq z < 4$  et  $0 < c < 20$  ;
- 10 ○ les borates lithiés, de préférence choisis parmi : le  $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$  avec M=Al ou Y et  $0 \leq x \leq 1$  ; le  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$  avec M = Al, Y, Ga ou un mélange des trois composés et  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1$  ; 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 M= Al ou Y ; le  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$  avec M = Al, Y ou un mélange des deux composés et  $0 \leq x \leq 0,8$  ;  $0 \leq y \leq 1$  ; le  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ , 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  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$  ;
- 15 ○ 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 matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore (appelés LiPON et LIBON) pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les de lithium de phosphore ;
- 20 ○ les oxydes lithiés, de préférence choisis parmi le  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ou le  $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$  avec A=Sc, Y, Al, Ga et  $1,4 \leq x \leq 2$  ou le  $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$  ;
- 25 ○ les silicates, de préférence choisis parmi  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  ;
- 30 ○ les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi :  $\text{Li}_3\text{OA}$  avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ;  $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$  avec  $0 < x \leq 3$ , M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisis parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ;
- 35 ou  $\text{Li}_{(3-x)}\text{N}_{x/3}\text{OA}$  avec  $0 \leq x \leq 3$ , N un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou  $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$ , avec X et Y des halogénures et  $0 \leq z \leq 1$ .

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape h) d'encapsulation de la batterie obtenue à l'étape g) par dépôt d'au moins une couche d'encapsulation de matériau céramique, vitreux ou vitrocéramique.
- 5
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la taille des nanoparticules de matériaux d'électrolyte est inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 30 nm.
- 10
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que les substrats conducteurs sont en aluminium, en cuivre, en acier inoxydable, en titane ou en nickel, de préférence en nickel, et éventuellement revêtus d'un métal noble choisi parmi les métaux suivants : l'or, le platine, le palladium, le vanadium, le cobalt, le nickel, le manganèse, de niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le titane, le zirconium, le tungstène ou tout alliage comprenant au moins un de ces métaux.
- 15
18. Batterie susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.
- 20
19. Batterie selon la revendication 18, caractérisée en ce que la capacité surfacique de la cathode est supérieure ou égale à la capacité surfacique de l'anode.
20. Batterie selon la revendication 18 ou 19, caractérisée en ce que l'empilement des couches de cathode et d'anode est décalé latéralement.
21. Batterie selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une couche d'encapsulation, de préférence une couche en oxyde céramique, en verre ou en vitrocéramique.
- 25
22. Batterie selon la revendication 21, caractérisée en ce qu'elle comprend une deuxième couche d'encapsulation organique déposée sur ladite première couche d'encapsulation, ladite deuxième couche d'encapsulation étant de préférence en silicone ou parylène.
- 30
23. Batterie selon la revendication 21 ou 22, caractérisée en ce que ladite au moins une couche d'encapsulation revêt totalement quatre des six faces de ladite batterie et partiellement les deux faces restantes, située sous les métallisations servant à la connectique de la batterie.

24. Batterie selon l'une quelconque des revendications 18 à 23 caractérisée en ce qu'elle comprend des terminaisons au niveau où les collecteurs de courant cathodique, respectivement anodique, sont apparents.
25. Batterie selon la revendication 24, caractérisée en ce que les connexions anodiques et les connexions cathodiques se trouvent sur les côtés opposés de l'empilement.
- 5

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/FR2016/053600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. H01M4/04 H01M10/0525 H01M10/0562  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | FR 3 002 695 A1 (I TEN [FR])<br>29 August 2014 (2014-08-29)   | 1,2,11,<br>18         |
| Y         | page 2, line 33 - page 3, line 19<br>page 3, lines 10-33<br>page 5, lines 10-12<br>page 15, lines 3-18                                | 15                    |
| X         | WO 2014/102520 A1 (I TEN [FR])<br>3 July 2014 (2014-07-03)  | 1,11,18               |
| Y         | page 4, line 33 - page 9, line 6<br>page 14, line 24 - page 16, line 26<br>page 23, lines 1-15<br>page 27, line 14 - page 33, line 5  | 15                    |
| X         | JP 2008 171588 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 24 July 2008 (2008-07-24)<br>paragraphs [0011] - [0025]<br>paragraphs [0031] - [0045] | 1,18                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

|   |   |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search<br><b>6 February 2017</b> | Date of mailing of the international search report<br><b>05/04/2017</b> |
|---|---|

|  |   |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><b>Crottaz, Olivier</b> |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/FR2016/053600

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
- 2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
- 3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

**See Supplemental Sheets**

- 1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
- 4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1, 2, 11, 15 (in full); 18 (in part)

Method for manufacturing an all-solid state, thin film battery comprising the steps a), b), c), d), e), f) and g) according to claim 1, and optionally comprising a recrystallization heat treatment, wherein step g is carried out at 50°C to 500°C or at a pressure of 10 to 100 Mpa, and, optionally, a step h) of encapsulating the battery.

2. Claims 3-5, 8

Method for manufacturing an all-solid state, thin film battery comprising the steps a), b), c), d), e), f) and g) according to claim 1, characterised by the ionic material used, and also comprising, optionally, electronically conducting materials.

3. Claims 6, 7, 9, 10

Method for manufacturing an all-solid state, thin film battery comprising the steps a), b), c), d), e), f) and g) according to claim 1, characterised by the method of forming the solid anode, cathode and electrolyte layers.

4. Claim 12

Method for manufacturing an all-solid state, thin film battery comprising the steps a), b), c), d), e), f) and g) according to claim 1, characterised by the composition of the anode material layer.

5. Claim 13

Method for manufacturing an all-solid state, thin film battery comprising the steps a), b), c), d), e), f) and g) according to claim 1, characterised by the composition of the cathode material layer.

6. Claims 14, 16

Method for manufacturing an all-solid state, thin film battery comprising the steps a), b), c), d), e), f) and g) according to claim 1, characterised by the composition of the electrolyte material layer or the size of the electrolyte material particles.

## 7. Claim 17

Method for manufacturing an all-solid state, thin film battery comprising the steps a), b), c), d), e), f) and g) according to claim 1, characterised by the composition of the substrates.

## 8. Claims 19-25 (in full); 18 (in part)

A battery capable of being obtained by the method according to any one of claims 1 to 17, characterised in that, optionally, the surface capacitance of the cathode is greater than or equal to the surface capacitance of the anode, or in that the stack of the cathode and anode layers is staggered laterally, or in that it comprises at least one encapsulation layer, preferably a ceramic oxide layer made of glass or glass-ceramic, or in that it comprises a second organic encapsulation layer deposited on said first encapsulation layer, said second encapsulation layer being preferably made of silicone or parylene, or in that said at least one encapsulation layer coats four of the six faces of said battery entirely and the two remaining faces partially, below the metallisations intended for the battery connection system, or in that it comprises termination points in the locations where the cathode and/or anode current collectors are exposed, or in that the anode connections and the cathode connections are on opposite sides of the stack.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/053600

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |            |
|--|------------------|-------------------------|------------------|------------|
| FR 3002695                             | A1               | 29-08-2014              | CN 105009332 A   | 28-10-2015 |
|  |                  |                         | EP 2962345 A2    | 06-01-2016 |
|  |                  |                         | FR 3002695 A1    | 29-08-2014 |
|  |                  |                         | JP 2016511929 A  | 21-04-2016 |
|  |                  |                         | KR 20150122124 A | 30-10-2015 |
|  |                  |                         | US 2016013513 A1 | 14-01-2016 |
|  |                  |                         | WO 2014131997 A2 | 04-09-2014 |
| -----                                  |                  |                         |                  |            |
| WO 2014102520                          | A1               | 03-07-2014              | CN 104904039 A   | 09-09-2015 |
|  |                  |                         | EP 2939295 A1    | 04-11-2015 |
|  |                  |                         | FR 3000616 A1    | 04-07-2014 |
|  |                  |                         | JP 2016507865 A  | 10-03-2016 |
|  |                  |                         | KR 20150103041 A | 09-09-2015 |
|  |                  |                         | US 2015333376 A1 | 19-11-2015 |
|  |                  |                         | WO 2014102520 A1 | 03-07-2014 |
| -----                                  |                  |                         |                  |            |
| JP 2008171588                          | A                | 24-07-2008              | JP 5093449 B2    | 12-12-2012 |
|  |                  |                         | JP 2008171588 A  | 24-07-2008 |
| -----                                  |                  |                         |                  |            |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053600

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE<br>INV. H01M4/04 H01M10/0525 H01M10/0562<br>ADD.  |   |                               |
|--|---|-------------------------------|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB  |   |                               |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE  |   |                               |
| Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>H01M  |   |                               |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche  |   |                               |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data  |   |                               |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |   |                               |
| Catégorie*   | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
| X  | FR 3 002 695 A1 (I TEN [FR])<br>29 août 2014 (2014-08-29)   | 1,2,11,<br>18                 |
| Y  | page 2, ligne 33 - page 3, ligne 19<br>page 3, lignes 10-33<br>page 5, lignes 10-12<br>page 15, lignes 3-18   | 15                            |
| X  | WO 2014/102520 A1 (I TEN [FR])<br>3 juillet 2014 (2014-07-03)   | 1,11,18                       |
| Y  | page 4, ligne 33 - page 9, ligne 6<br>page 14, ligne 24 - page 16, ligne 26<br>page 23, lignes 1-15<br>page 27, ligne 14 - page 33, ligne 5   | 15                            |
| X  | JP 2008 171588 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 24 juillet 2008 (2008-07-24)<br>alinéas [0011] - [0025]<br>alinéas [0031] - [0045]  | 1,18                          |
| <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe   |   |                               |
| * Catégories spéciales de documents cités:   |   |                               |
| "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)<br>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée | "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention<br>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément<br>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier<br>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets |                               |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br>6 février 2017  | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br>05/04/2017  |                               |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   | Fonctionnaire autorisé<br><br>Crottaz, Olivier  |                               |

**Cadre n° II Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)**

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1.  Les revendications n<sup>os</sup> se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :
  
2.  Les revendications n<sup>os</sup> parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :
  
3.  Les revendications n<sup>os</sup> parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

**Cadre n° III Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1.  Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
  
2.  Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.
  
3.  Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n<sup>os</sup>.
  
4.  Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n<sup>os</sup>.  
1, 2, 11, 15 (complètement); 18 (en partie)

- Remarque quant à la réserve**
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.
- Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

**SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1, 2, 11, 15(complètement); 18(en partie)

Procédé de fabrication d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant les étapes a), b), c), d), e), f) et g) selon la revendication 1 et comprenant éventuellement un traitement thermique de recristallisation ou, l'étape g étant effectuée entre 50°C et 500 °C ou a une pression entre 10 et 100 Mpa et, éventuellement une étape h) d'encapsulation de la batterie

---

2. revendications: 3-5, 8

Procédé de fabrication d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant les étapes a), b), c), d), e), f) et g) selon la revendication 1 caractérisé par le matériau ionique employé, comprenant également éventuellement un outre des matériaux conducteurs électroniques

---

3. revendications: 6, 7, 9, 10

Procédé de fabrication d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant les étapes a), b), c), d), e), f) et g) selon la revendication 1 caractérisé par le procédé de formation des couches d'anode, de cathode et d'électrolyte solide

---

4. revendication: 12

Procédé de fabrication d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant les étapes a), b), c), d), e), f) et g) selon la revendication 1 caractérisé par la composition de la couche de matériau d'anode

---

5. revendication: 13

Procédé de fabrication d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant les étapes a), b), c), d), e), f) et g) selon la revendication 1 caractérisé par la composition de la couche de matériau de cathode

---

6. revendications: 14, 16

Procédé de fabrication d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant les étapes a), b), c), d), e), f) et g) selon la revendication 1 caractérisé par la

**SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210**

composition de la couche de matériau d'électrolyte ou la taille des particules de matériau d'électrolyte

---

7. revendication: 17

Procédé de fabrication d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant les étapes a), b), c), d), e), f) et g) selon la revendication 1 caractérisé par la composition des substrats

---

8. revendications: 19-25(complètement); 18(en partie)

Batterie susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 éventuellement en ce que la capacité surfacique de la cathode est supérieure ou égale à la capacité surfacique de l'anode ou en ce que l'empilement des couches de cathode et d'anode est décalé latéralement ou en ce qu'elle comprend au moins une couche d'encapsulation, de préférence une couche en oxyde céramique, en verre ou en vitrocéramique ou en ce qu'elle comprend une deuxième couche d'encapsulation organique déposée sur ladite première couche d'encapsulation, ladite deuxième couche d'encapsulation étant de préférence en silicone ou parylène ou en ce que ladite au moins une couche d'encapsulation revêt totalement quatre des six faces de ladite batterie et partiellement les deux faces restantes, située sous les métallisations servant à la connectique de la batterie ou en ce qu'elle comprend des terminaisons au niveau où les collecteurs de courant cathodique, respectivement anodique, sont apparents ou en ce que les connexions anodiques et les connexions cathodiques se trouvent sur les côtés opposés de l'empilement.

---

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053600

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| FR 3002695                                      | A1 | 29-08-2014             | CN 105009332 A                          | 28-10-2015             |
|   |    |                        | EP 2962345 A2                           | 06-01-2016             |
|   |    |                        | FR 3002695 A1                           | 29-08-2014             |
|   |    |                        | JP 2016511929 A                         | 21-04-2016             |
|   |    |                        | KR 20150122124 A                        | 30-10-2015             |
|   |    |                        | US 2016013513 A1                        | 14-01-2016             |
|   |    |                        | WO 2014131997 A2                        | 04-09-2014             |
| -----   |    |                        |   |                        |
| WO 2014102520                                   | A1 | 03-07-2014             | CN 104904039 A                          | 09-09-2015             |
|   |    |                        | EP 2939295 A1                           | 04-11-2015             |
|   |    |                        | FR 3000616 A1                           | 04-07-2014             |
|   |    |                        | JP 2016507865 A                         | 10-03-2016             |
|   |    |                        | KR 20150103041 A                        | 09-09-2015             |
|   |    |                        | US 2015333376 A1                        | 19-11-2015             |
|   |    |                        | WO 2014102520 A1                        | 03-07-2014             |
| -----   |    |                        |   |                        |
| JP 2008171588                                   | A  | 24-07-2008             | JP 5093449 B2                           | 12-12-2012             |
|   |    |                        | JP 2008171588 A                         | 24-07-2008             |
| -----   |    |                        |   |                        |