

⑤④ ELECTROLYTES MESOPOREUX POUR DISPOSITIFS ELECTROCHIMIQUES EN COUCHES MINCES.

②② Date de dépôt : 07.05.18.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *I-TEN Société anonyme* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 08.11.19 Bulletin 19/45.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 02.05.25 Bulletin 25/18.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : GABEN FABIEN.

⑦③ Titulaire(s) : *I-TEN Société anonyme*.

⑦④ Mandataire(s) : REGIMBEAU.



ELECTROLYTES POUR DISPOSITIFS ELECTROCHIMIQUES EN COUCHES MINCES

Domaine technique de l'invention

5 L'invention concerne le domaine de l'électrochimie, et plus particulièrement les systèmes électrochimiques en couches minces. Elle concerne plus précisément les électrolytes en couches minces utilisables dans des systèmes électrochimiques tels que des batteries à haute puissance (notamment des batteries à ions de lithium) ou des supercondensateurs. L'invention concerne plus particulièrement un électrolyte comprenant une couche
10 inorganique poreuse imprégnée d'une phase porteuse d'ions de lithium et un procédé de préparation d'un tel électrolyte en couche mince. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un dispositif électrochimique comprenant au moins un tel électrolyte, et les dispositifs ainsi obtenus.

15 État de la technique

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

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

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

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

On sait que ces membranes polymériques imprégnées d'un électrolyte liquide présentent une plus faible conductivité ionique que l'électrolyte liquide utilisé. Afin de faciliter la conduction ionique entre les électrodes et l'électrolyte, des membranes polymériques de faible épaisseur ont été employées. Cependant, ces membranes polymériques sont mécaniquement fragiles et peuvent voir leurs propriétés d'isolation électrique altérées sous l'effet de forts champs électriques comme c'est le cas dans les batteries chargées avec des films d'électrolytes de très fine épaisseur, ou sous l'effet de sollicitations mécaniques et vibratoires. Ces membranes polymériques ont tendance à se briser lors des cycles de charge et de décharge, provoquant le détachement de particules d'anode et de cathode, induisant des pertes d'isolation électriques provoquant des courts-circuits entre les deux électrodes positive et négative, pouvant conduire au claquage diélectrique. Ce phénomène est d'ailleurs accentué dans des batteries utilisant des électrodes poreuses.

Pour améliorer la résistance mécanique, Ohara a proposé, notamment dans la demande de brevet EP 1049188 A1 et le brevet EP 1 424 743 B1, d'utiliser des électrolytes composés d'une membrane polymérique contenant des particules vitrocéramiques conductrices des ions de lithium.

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

La présente invention cherche à remédier au moins en partie aux inconvénients de l'art antérieur évoqués ci-dessus.

Plus précisément, le problème que la présente invention cherche à résoudre est de proposer des électrolytes ayant une conductivité ionique élevée, une structure mécanique

stable, une bonne stabilité thermique, une durée de vie importante, et qui ne posent pas de problème de sécurité.

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

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

Un autre problème est de fournir un électrolyte qui ne comporte pas de liant organique, car un tel liant peut, en cas de court-circuit interne de la batterie, provoquer et nourrir un
10 incendie.

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

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

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

Encore un autre but de l'invention est de proposer des dispositifs tels que des batteries, des cellules de batteries à ions de lithium, des condensateurs, des supercondensateurs, capables de stocker une forte densité d'énergie, de restituer cette énergie avec une très forte densité de puissance (notamment dans les condensateurs ou supercondensateurs), de résister à des températures élevées, d'avoir une durée de vie élevée et pouvant être encapsulés par des revêtements déposés par ALD à température élevée et sous pression
25 réduite.

30

Objets de l'invention

Selon l'invention le problème est résolu par l'utilisation d'au moins un électrolyte en couche mince dans un dispositif électrochimique tel qu'une batterie à ions de lithium, ledit électrolyte comprenant une couche inorganique poreuse ayant un réseau interconnecté
35 de pores ouverts imprégnés d'une phase porteuse d'ions de lithium. De préférence, la

couche inorganique poreuse présente une structure mésoporeuse dont la porosité est supérieure à 25 % en volume, de préférence supérieure à 30 % en volume.

Avantageusement, les pores ouverts de ladite couche inorganique poreuse présentent un diamètre moyen D_{50} inférieur à 100 nm, de préférence inférieur à 80 nm, 5 préférentiellement compris entre 2 nm et 80 nm, et encore plus préférentiellement compris entre 2 nm et 50 nm, et un volume supérieur à 25 % du volume total dudit électrolyte en couche mince, et de préférence supérieur à 30 %.

Avantageusement, les pores ouverts de ladite couche inorganique poreuse présentent un volume compris entre 30 % et 50 % du volume total dudit électrolyte en couche mince.

10 De préférence, ladite couche inorganique poreuse est exempte de liant organique.

Avantageusement, l'épaisseur de l'électrolyte en couche mince est inférieure à 10 μm et de préférence comprise entre 2,5 et 4,5 μm .

Avantageusement, ladite couche inorganique poreuse comprend un matériau isolant électroniquement, de préférence choisi parmi l' Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , et/ou un matériau 15 sélectionné dans le groupe formé par :

- les grenats de formule $\text{Li}_d \text{A}^1_x \text{A}^2_y (\text{TO}_4)_z$ où
 - A^1 représente un cation de degré d'oxydation +II, de préférence Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd ; et où
 - A^2 représente un cation de degré d'oxydation +III, de préférence Al, Fe, Cr, 20 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 lequel TO_4 représente avantageusement l'anion silicate ou zirconate, sachant que tout ou partie des éléments T d'un degré d'oxydation +IV 25 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 encore plus préférentiellement entre 4 et 8 ; x est être compris entre 2,6 et 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est compris entre 1,7 et 2,3 (de 30 préférence entre 1,9 et 2,1) et z est 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 $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 2$ et $\text{M} = \text{Al}$, Ga ou 35 Ta ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
- les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ appelés « LASP » ; le

- $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LATP » ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LAGP » ; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M}^3 = \text{Cr}$ et/ou V , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces composés ;
- 15 ○ les borates lithiés, de préférence choisis parmi : le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le Li_3BO_3 , le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;
- 20 ○ 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 $0 < x < 3$;
- 25 ○ les composés lithiés à base d'oxynitrure de lithium et de phosphore, appelés « LiPON », sous forme de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ avec $x \sim 2,8$ et $2y+3z \sim 7,8$ et $0,16 \leq z \leq 0,4$, et en particulier le $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, mais également les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $2x+3y+2z = 5 = w$ ou les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $3,2 \leq x \leq 3,8$, $0,13 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$, $2,9 \leq w \leq 3,3$ ou les composés sous forme de $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ avec $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,84 \leq x \leq 0,94$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,13 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$;
- 30 ○ les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore, appelés respectivement « LiPON » et « LIBON », pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ;
- 35 ○ les composés lithiés à base d'oxynitrure de lithium, de phosphore et de silicium appelés « LiSiPON », et en particulier le $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;

- les oxynitrures de lithium de types LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB (ou B, P et S représentent respectivement le bore, le phosphore et le soufre);
- les oxynitrures de lithium de type LiBSO tels que $(1-x)\text{LiBO}_2 - x\text{Li}_2\text{SO}_4$ avec $0,4 \leq x \leq 0,8$;
- les oxydes lithiés, de préférence choisis parmi le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ou le $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ avec $\text{A}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Al}, \text{Ga}$ et $1,4 \leq x \leq 2$ ou le $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$ ou le $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ avec $0 \leq x \leq 0,16$ (LLTO);
- les silicates, de préférence choisis parmi $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$;
- les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ avec $0 < x \leq 3$, M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisi parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$, avec X et Y des halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A, et $0 \leq z \leq 1$,
- les composés $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ;
- les formulations à base de Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (où M = Ge, Ti, et/ou Hf, et où $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$).

Avantageusement, lesdits pores de l'électrolyte en couche mince sont imprégnés par une phase porteuse d'ions de lithium, telle qu'un solvant organique ou un mélange de solvants dans lequel est dissout au moins un sel de lithium, et/ou un polymère contenant au moins un sel de lithium, et/ou un liquide ionique ou un mélange de liquides ioniques, possiblement dilué(s) avec un solvant approprié, contenant au moins un sel de lithium.

Ladite couche inorganique poreuse peut être constituée en matériau d'électrolyte (ou peut comprendre un tel matériau), c'est-à-dire en un matériau au sein duquel les ions de lithium présentent une mobilité suffisante. Ladite couche inorganique poreuse peut être

constituée d'un matériau (ou peut comprendre un tel matériau) qui ne présente ni une conductivité électronique ni une conductivité ionique suffisante pour les ions de lithium. Dans les deux cas la couche d'électrolyte est formée par ladite couche inorganique poreuse et par ladite phase porteuse d'ions de lithium avec laquelle elle a été imprégnée.

- 5 Dans le deuxième cas c'est cette phase porteuse d'ions de lithium qui assure seule la conductivité ionique dans l'électrolyte, alors que dans le premier cas la mobilité des ions de lithium au sein du matériau de la couche inorganique poreuse contribue à la conductivité ionique.

- 10 Ladite phase porteuse d'ions de lithium doit comporter des ions de lithium. Pour former cette phase porteuse, les ions de lithium peuvent être dissous dans tout solvant approprié. A titre d'exemple, ladite phase porteuse d'ions de lithium peut comprendre un liquide ionique, possiblement dilué avec un solvant approprié. Elle peut aussi comporter un polymère, qui peut être dissous avec un solvant approprié, qui peut être liquide ou au moins suffisamment visqueux pour pourvoir envahir la porosité ouverte de la couche
15 inorganique poreuse.

- Selon l'invention ladite couche inorganique poreuse est déposée par électrophorèse à partir d'une suspension colloïdale de nanoparticules d'un matériau isolant électriquement ou d'un matériau d'électrolyte solide. De préférence, elle ne contient
20 pas de liant. Selon une caractéristique essentielle de l'invention cette suspension comporte des agrégats de nanoparticules primaires.

- Lesdites nanoparticules primaires formant les agrégats sont de préférence monodisperses, c'est-à-dire leur diamètre primaire présente une distribution étroite. Cela permet un meilleur contrôle de la porosité, et *a fortiori* de la mésoporosité.
25

- Le traitement thermique conduit à la coalescence partielle des nanoparticules de matériau (phénomène appelé en anglais « necking »), sachant que les nanoparticules présentent une haute énergie de surface qui est la force motrice pour cette modification structurale ; cette dernière se produit à une température très inférieure au point de fusion du matériau, et après un temps de traitement assez court. Ainsi se crée une structure mésoporeuse
30 tridimensionnelle présentant un réseau interconnecté de pores ouverts, monobloc, exempte de liant, au sein de laquelle les ions de lithium présentent une mobilité qui n'est pas ralentie par des joints de grain ou des couches de liant. Cette structure confère également une bonne tenue mécanique de la couche même sans liant.

Les agrégats peuvent également être obtenus directement après synthèse hydrothermale si la suspension n'est pas suffisamment purifiée : la force ionique de la suspension conduit alors à l'agrégation des nanoparticules primaires pour former des particules agrégées de taille plus grande.

5

Un second objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un électrolyte en couche mince déposée sur une électrode, ladite couche étant de préférence exempte de liant organique et présentant de préférence une porosité, de préférence mésoporeuse, supérieure à 30% en volume, et encore plus préférentiellement comprise entre 30 % et 50% en volume, et ladite couche présentant des pores de diamètre moyen D_{50} inférieur à 100 nm, de préférence inférieur à 80 nm et préférentiellement inférieur à 50 nm,

10

ledit procédé étant caractérisé en ce que :

15

(a) on approvisionne une suspension colloïdale comprenant des agrégats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique, lesdits agrégats présentant un diamètre moyen compris entre 80 nm et 300 nm (de préférence entre 100 nm à 200 nm),

20

(b) on approvisionne une électrode,

(c) on dépose sur ladite électrode une couche inorganique poreuse par électrophorèse ou par dip-coating, à partir d'une suspension de particules de matériau inorganique obtenue à l'étape (a) ;

(d) on sèche ladite couche inorganique poreuse, de préférence sous un flux d'air pour obtenir une couche inorganique poreuse ;

25

(e) on traite ladite couche inorganique poreuse par compression mécanique et/ou traitement thermique,

(f) on imprègne ladite couche inorganique poreuse obtenue à l'étape (e) par une phase porteuse d'ions de lithium.

30

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un électrolyte en couche mince déposée sur une électrode, ladite couche étant de préférence exempte de liant organique et présentant de préférence une porosité, de préférence mésoporeuse, supérieure à 30% en volume, et encore plus préférentiellement comprise entre 30 % et 50% en volume, et ladite couche présentant des pores de diamètre moyen D_{50} inférieur à 100 nm, , de préférence inférieur à 80 nm, préférentiellement compris inférieur à 50 nm, ledit procédé étant caractérisé en ce que :

35

(a1) on approvisionne une suspension colloïdale comportant des nanoparticules d'au moins un matériau inorganique P de diamètre primaire moyen D_{50} inférieur ou égal à 50 nm ;

- 5 (a2) on déstabilise les nanoparticules présentes dans la dite suspension colloïdale de manière à former des agrégats de particules de diamètre moyen compris entre 80 nm et 300 nm, de préférence entre 100 nm et 200 nm, ladite déstabilisation se faisant de préférence par ajout d'un agent déstabilisant tel qu'un sel, de préférence du LiOH ;
- (b) on approvisionne une électrode;
- 10 (c) on dépose sur ladite électrode une couche inorganique poreuse par électrophorèse ou par dip-coating, à partir de ladite suspension colloïdale comprenant les agrégats de particules d'au moins un matériau inorganique obtenus à l'étape (a2) ;
- (d) on sèche la couche inorganique poreuse, de préférence sous un flux d'air pour obtenir une couche inorganique poreuse;
- (e) on traite ladite couche inorganique poreuse par compression mécanique et/ou traitement thermique,
- 15 (f) on imprègne ladite couche inorganique poreuse obtenue à l'étape (e) par une phase porteuse d'ions de lithium.

Avantageusement, la couche inorganique poreuse obtenue à l'étape (c) a une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 8 μm , et encore plus préférentiellement comprise entre 1 μm et 6 μm .

- 20 Avantageusement, la couche inorganique poreuse obtenue à l'étape (d) a une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence comprise entre 2,5 μm et 4,5 μm .

Avantageusement, le diamètre primaire desdites nanoparticules est compris entre 10 nm et 50 nm, de préférence entre 10 nm et 30 nm.

- 25 De préférence, le diamètre moyen des pores est compris entre 2 nm et 50 nm, de préférence compris entre 6 nm et 30 nm et encore plus préférentiellement entre 8 nm et 20 nm.

L'électrode est une électrode dense ou une électrode poreuse, de préférence une électrode mésoporeuse.

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

de fabrication d'une batterie en couches minces selon l'invention, et comprenant les étapes de :

- 5 -1- approvisionnement d'au moins deux substrats conducteurs, préalablement recouvert d'une couche d'un matériau pouvant servir comme anode et respectivement comme cathode (« couche d'anode » respectivement « couche de cathode »),
- 10 -2- approvisionnement d'une suspension colloïdale comprenant des agrégats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique, lesdits agrégats présentant un diamètre moyen compris entre 80 nm et 300 nm (de préférence entre 100 nm à 200 nm),
- 3- Déposition d'une couche inorganique poreuse par électrophorèse ou par dip-coating, à partir d'une suspension de particules agrégées de matériau inorganique obtenue à l'étape -2- sur la couche de cathode, respectivement d'anode obtenue à l'étape -1-,
- 15 -4- Séchage de la couche ainsi obtenue à l'étape -3-, de préférence sous un flux d'air,
- 5- Empilement des couches de cathode et d'anode décalé latéralement,
- 20 -6- Traitement de l'empilement des couches d'anode et de cathode obtenues à l'étape -5- par compression mécanique et/ou traitement thermique de manière à juxtaposer les couches inorganiques poreuses présentes sur les couches d'anode et de cathode,
- 7- Imprégnation de la structure obtenue à l'étape -6- par une phase porteuse d'ions de lithium conduisant à l'obtention d'une batterie.

- 25 Avantageusement, la cathode est une électrode dense ou une électrode poreuse ou, de préférence, une électrode mésoporeuse. Avantageusement, l'anode est une électrode dense ou une électrode poreuse ou, de préférence, une électrode mésoporeuse.

- Avantageusement, l'électrode dense ou l'électrode poreuse ou l'électrode mésoporeuse est revêtue, de préférence par ALD, d'une couche d'un matériau isolant électroniquement, de préférence conducteur ionique. Avantageusement, la cathode est une électrode dense ou une électrode dense revêtue par ALD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique, ou une électrode poreuse ou une électrode poreuse revêtue par ALD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique ou, de préférence, une électrode mésoporeuse, ou une électrode mésoporeuse revêtue par ALD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche
- 30
- 35

isolante électroniquement et conductrice ionique et/ou dans lequel l'anode est une électrode dense ou une électrode dense revêtue par ALD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique, ou une électrode poreuse ou une électrode poreuse revêtue par ALD d'une
 5 couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique ou, de préférence, une électrode mésoporeuse ou une électrode mésoporeuse revêtue par ALD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique.

Avantageusement, lorsque la cathode et/ou l'anode est une électrode poreuse ou
 10 mésoporeuse, l'imprégnation de la structure (i.e. empilement traité par compression mécanique et/ou traitement thermique) par une phase porteuse d'ions de lithium à l'étape 7 permet l'imprégnation de la couche inorganique poreuse et de ladite cathode et/ou de ladite anode.

Avantageusement, après l'étape -7- :

- 15 - on dépose successivement, de manière alternée, sur la batterie :
 - au moins une première couche de parylène et/ou polyimide sur ladite batterie,
 - au moins une deuxième couche composée d'une matière électriquement isolante par ALD (Atomic Layer Deposition) sur
 20 ladite première couche de parylène et/ou polyimide,
 - et sur la succession alternée d'au moins une première et d'au moins une deuxième couche est déposée une couche permettant de protéger la batterie contre l'endommagement mécanique de la batterie, de préférence en silicone, en résine époxy ou en parylène,
 25 ou en polyimide formant ainsi, un système d'encapsulation de la batterie,
- on découpe selon deux plans de coupe, la batterie ainsi encapsulée pour mettre à nue sur chacun des plans de coupes des connexions anodiques et cathodiques de la batterie, de sorte que le système d'encapsulation revêt quatre des six faces de
 30 ladite batterie, de préférence de manière continue,
- on dépose successivement, sur et autour, de ces connexions anodiques et cathodiques :
 - une première couche électroniquement conductrice, de préférence métallique, optionnelle, de préférence déposée par ALD,
 - 35 ▪ une seconde couche à base de résine époxy chargée à l'argent, déposée sur la première couche électroniquement conductrice, et

- une troisième couche à base de nickel, déposée sur la deuxième couche, et
- une quatrième couche à base d'étain ou de cuivre, déposée sur la troisième couche.

5

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

Un autre objet de l'invention concerne une batterie comprenant au moins un électrolyte en couche mince selon l'invention.

10 Un autre objet de l'invention concerne un supercondensateur comprenant au moins un électrolyte en couche mince selon l'invention.

Brève description des figures

15 Les figures 1 et 2 illustrent différents aspects de modes de réalisation de l'invention, sans pour autant limiter sa portée.

La figure 1 illustre des nanoparticules avant (figure 1(a)) et après (figure 1(b)) traitement thermique, illustrant le phénomène du « necking ».

20 La figure 2(a) montre un diffractogramme, la figure 2(b) un cliché obtenu par microscopie électronique à transmission de nanoparticules primaires utilisées pour le dépôt des électrodes selon l'invention par électrophorèse.

Description détaillée

1. Définitions

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

Dans le cadre du présent document, un matériau ou une couche isolante électriquement, de préférence une couche isolante électriquement et conductrice ionique est un matériau ou une couche dont la résistivité électrique (résistance au passage des électrons) est supérieure à $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$.

30

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

35

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

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

Au sens de la présente invention, on entend par « couche mésoporeuse » une couche qui présente des mésopores. Comme cela sera expliqué ci-dessous, dans ces couches, les mésopores contribuent de manière significative au volume poreux total ; cet état de fait est traduit par l'expression « Couche mésoporeuse de porosité mésoporeuse supérieure à X % en volume » utilisée dans la description ci-dessous où X % est de préférence supérieur à 25 %, préférentiellement supérieur à 30 % et encore plus préférentiellement compris entre 30 et 50 % du volume total de la couche.

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

Au sens de la présente invention le terme « couche d'électrolyte » se rapporte à la couche au sein d'un dispositif électrochimique, ce dispositif étant capable de fonctionner selon sa destination. A titre d'exemple, dans le cas où ledit dispositif électrochimique est une batterie secondaire aux ions de lithium le terme « couche d'électrolyte » désigne la « couche inorganique poreuse » imprégnée d'une phase porteuse d'ions de lithium.

Ladite couche inorganique poreuse dans un dispositif électrochimique est ici aussi appelée « séparateur », selon la terminologie utilisée par l'homme du métier.

2. Préparation des suspensions pour dépôt électrophorétique

Le procédé selon l'invention utilise l'électrophorèse ou le dip-coating de suspensions de nanoparticules comme technique de dépôt des couches poreuses, de préférence mésoporeuses. Dans le cadre de la présente invention il est préférable de ne pas
 5 préparer ces suspensions de nanoparticules à partir de nanopoudres sèches. On peut les préparer par broyage de poudres ou nanopoudres en phase liquide.

Par exemple, des particules peuvent subir un nanobroyage en voie humide dans l'éthanol ; les particules peuvent être broyées avec des billes en zircone (par exemple d'un diamètre de 0,3 mm), pendant quelques heures (par exemple 5 heures), jusqu'à
 10 obtenir une taille de particules primaires supérieure ou égale à 50 nm, de préférence supérieure à 80 nm, plus préférentiellement comprise entre 50 nm et 150 nm ; cela évite le frittage incontrôlé de la couche déposée, qui pourrait conduire à la formation de couches denses. La conductivité de la suspension reste faible, de l'ordre de 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. On peut obtenir ainsi une distribution en taille qui est unimodale, mais qui peut être assez
 15 large. L'inconvénient du nanobroyage est l'amorphisation partielle de la particule dans une zone proche de la surface ; cela peut gêner le traitement des couches déposées à partir de ces nanoparticules.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention les nanoparticules sont préparées en
 20 suspension directement par précipitation. La synthèse de nanoparticules par précipitation permet d'obtenir des nanoparticules primaires de taille très homogène avec une distribution de taille unimodale, de bonne cristallinité et pureté. Dans un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention les nanoparticules sont préparées directement à leur taille primaire par synthèse solvothermale ou hydrothermale ; cette
 25 technique permet d'obtenir des nanoparticules avec une distribution de taille unimodale et très étroite ; ces particules sont appelées ici « nanoparticules monodisperses ». Par ailleurs ces particules présentent une très bonne cristallinité. La taille de ces particules non agrégées est appelée leur taille primaire. Dans la présente invention elle est de préférence inférieure à 100 nm, avantageusement comprise entre 10 nm et 50 nm, de
 30 préférence entre 10 nm et 30 nm ; cela favorise lors des étapes de procédé ultérieures la formation d'un réseau poreux, de préférence mésoporeux, interconnecté, grâce au phénomène de « necking ».

Cette suspension de nanoparticules monodisperses peut être purifiée pour enlever tous les ions potentiellement gênants présents dans la phase liquide. En fonction du degré de
 35 purification elle peut ensuite être traitée spécialement pour former des agrégats d'une dimension contrôlée. Plus précisément, la formation d'agrégats résulte de la

déstabilisation de la suspension provoquée par des ions. Si la suspension a été totalement purifiée elle est stable, et on ajoute des ions pour la déstabiliser, typiquement sous la forme d'un sel ; ces ions sont de préférence des ions de lithium (ajoutés de préférence sous la forme de LiOH).

- 5 Si la suspension n'a pas été totalement purifiée la formation des agrégats peut se faire toute seule de manière spontanée ou par vieillissement. Cette manière de procéder est plus simple car elle implique moins d'étapes de purification, mais il est plus difficile de contrôler la taille des agrégats. Un des aspects essentiels pour la fabrication de couches poreuses selon l'invention consiste à bien maîtriser la taille des particules primaires
10 employées et leur degré d'agrégation.

C'est cette suspension d'agrégats de nanoparticules qui est ensuite utilisée pour déposer par électrophorèse les couches poreuses selon l'invention.

- Dans un mode de réalisation, le matériau employé pour la fabrication de couches
15 poreuses selon l'invention est choisi parmi les matériaux inorganiques à bas point de fusion, isolant électroniques et stables au contact des électrodes pendant les étapes de pressage à chaud. Plus les matériaux seront réfractaires, plus il sera nécessaire de chauffer à des températures élevées risquant ainsi de modifier les interfaces avec les matériaux d'électrodes, notamment par interdiffusion, ce qui engendre des réactions
20 parasites et crée des couches de déplétion dont les propriétés électrochimiques diffèrent de celles que l'on trouve dans le même matériau à une plus grande profondeur à partir de l'interface.

- Le matériau employé pour la fabrication de couches poreuses selon l'invention est inorganique. Dans un mode de réalisation particulier, le matériau employé pour la
25 fabrication de couches inorganiques poreuses selon l'invention est un matériau isolant électroniquement. Il peut, de préférence, être choisi parmi l' Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 .

Alternativement, le matériau employé pour la fabrication de couches inorganiques poreuses selon l'invention peut être un matériau conducteur ionique tel qu'un électrolyte solide.

- 30 Selon l'invention le matériau d'électrolyte solide employé pour la fabrication d'une couche inorganique poreuse peut être choisi notamment parmi :

- les grenats de formule $\text{Li}_d \text{A}^1_x \text{A}^2_y (\text{TO}_4)_z$ où
 - A^1 représente un cation de degré d'oxydation +II, de préférence Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd ; et où
 - 35 ▪ A^2 représente un cation de degré d'oxydation +III, de préférence Al, Fe, Cr, Ga, Ti, La ; et où

- (TO₄) 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 TO₄ représente avantagusement 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 encore plus préférentiellement entre 4 et 8 ; x est être compris entre 2,6 et 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) et z est compris entre 2,9 et 3,1 ;
- les grenats, de préférence choisi parmi : le Li₇La₃Zr₂O₁₂ ; le Li₆La₂BaTa₂O₁₂ ; le Li_{5,5}La₃Nb_{1,75}In_{0,25}O₁₂ ; le Li₅La₃M₂O₁₂ avec M = Nb ou Ta ou un mélange des deux composés ; le Li_{7-x}Ba_xLa_{3-x}M₂O₁₂ avec 0 ≤ x ≤ 1 et M = Nb ou Ta ou un mélange des deux composés ; le Li_{7-x}La₃Zr_{2-x}M_xO₁₂ avec 0 ≤ x ≤ 2 et M = Al, Ga ou Ta ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
- les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li₃PO₄ ; le LiPO₃ ; le Li₃Al_{0,4}Sc_{1,6}(PO₄)₃ appelés « LASP » ; le Li₃(Sc_{2-x}M_x)(PO₄)₃ avec M=Al ou Y et 0 ≤ x ≤ 1 ; le Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(PO₄)₃ avec M = Al, Y, Ga ou un mélange des trois composés et 0 ≤ x ≤ 0,8 ; le Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(PO₄)₃ avec 0 ≤ x ≤ 0,8 ; 0 ≤ y ≤ 1 et M= Al ou Y ou un mélange des deux composés ; le Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(PO₄)₃ avec M = Al, Y ou un mélange des deux composés et 0 ≤ x ≤ 0,8 ; le Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ avec 0 ≤ x ≤ 1 appelés « LATP » ; ou le Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃ avec 0 ≤ x ≤ 1 appelés « LAGP » ; ou le Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}Si_zP_{3-z}O₁₂ avec 0 ≤ x ≤ 0,8 et 0 ≤ y ≤ 1,0 et 0 ≤ z ≤ 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}O₁₂ avec M = Al et/ou Y et Q = Si et/ou Se, 0 ≤ x ≤ 0,8 et 0 ≤ y ≤ 1 ; ou le Li_{1+x+y}M_xSc_{2-x}Q_yP_{3-y}O₁₂ avec M = Al, Y, Ga ou un mélange des trois composés et Q = Si et/ou Se, 0 ≤ x ≤ 0,8 et 0 ≤ y ≤ 1 ; ou le Li_{1+x+y+z}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}Q_zP_{3-z}O₁₂ avec 0 ≤ x ≤ 0,8 , 0 ≤ y ≤ 1 , 0 ≤ z ≤ 0,6 avec M = Al ou Y ou un mélange des deux composés et Q= Si et/ou Se ; ou Li_{1+x}M³_xM_{2-x}P₃O₁₂ avec 0 ≤ x ≤ 1 et M³ = Cr et/ou V, M = Sc, Sn, Zr, Hf, Se ou Si, ou un mélange de ces composés ;
- les borates lithiés, de préférence choisi parmi : le Li₃(Sc_{2-x}M_x)(BO₃)₃ avec M=Al ou Y et 0 ≤ x ≤ 1 ; le Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(BO₃)₃ avec M = Al, Y, Ga ou un mélange des trois composés et 0 ≤ x ≤ 0,8 ; le Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(BO₃)₃ avec 0 ≤ x ≤ 0,8 , 0 ≤ y ≤ 1 et M= Al ou Y ; le Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(BO₃)₃ avec M = Al, Y ou un mélange des deux composés et 0 ≤ x ≤ 0,8 ; le Li₃BO₃, le Li₃BO₃-Li₂SO₄, le Li₃BO₃-Li₂SiO₄, le Li₃BO₃-Li₂SiO₄-Li₂SO₄ ;

- les oxynitrures, de préférence choisis parmi $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 4$ ou $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 3$;
- les composés lithiés à base d'oxynitride de lithium et de phosphore, appelés « LiPON », sous forme de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ avec $x \sim 2,8$ et $2y+3z \sim 7,8$ et $0,16 \leq z \leq 0,4$, et en particulier le $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, mais également les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $2x+3y+2z = 5 = w$ ou les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $3,2 \leq x \leq 3,8$, $0,13 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$, $2,9 \leq w \leq 3,3$ ou les composés sous forme de $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ avec $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,84 \leq x \leq 0,94$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,13 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$;
- les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore, appelés respectivement « LiPON » et « LIBON », pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ;
- les composés lithiés à base d'oxynitride de lithium, de phosphore et de silicium appelés « LiSiPON », et en particulier le $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
- les oxynitrures de lithium de types LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB (ou B, P et S représentent respectivement le bore, le phosphore et le soufre) ;
- les oxynitrures de lithium de type LiBSO tels que $(1-x)\text{LiBO}_2 - x\text{Li}_2\text{SO}_4$ avec $0,4 \leq x \leq 0,8$;
- les oxydes lithiés, de préférence choisis parmi le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ou le $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ avec $\text{A}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Al}, \text{Ga}$ et $1,4 \leq x \leq 2$ ou le $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$ ou le $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ avec $0 \leq x \leq 0,16$ (LLTO) ;
- les silicates, de préférence choisis parmi $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$;
- les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ avec $0 < x \leq 3$, M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisis parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$, avec X et Y des halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A, et $0 \leq z \leq 1$,

- les composés $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ;
- les formulations à base de Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (où $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{et/ou Hf}$, et où $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$).

Pour la réalisation des assemblages des batteries la présence d'une couche poreuse d'électrolytes solides à base de phosphates lithiés entre les anodes et cathodes est préférée. Ces matériaux présentent des points de fusion relativement bas, et les particules se soudent relativement bien à des températures modérées. Par ailleurs, le fait qu'ils contiennent déjà du lithium inséré permet d'éviter que du lithium ne vienne diffuser dans le matériau pendant l'assemblage, ce qui pourrait créer des zones d'appauvrissement en surface.

Selon les constatations de la demanderesse, avec un diamètre moyen des agrégats de nanoparticules compris entre 80 nm et 300 nm (de préférence entre 100 nm à 200 nm) on obtient, lors des étapes de procédé ultérieures, une couche présentant une porosité ouverte, avec un diamètre moyen de pores inférieur à 100 nm, de préférence inférieur à 80 nm, préférentiellement compris entre 2 nm et 80 nm, et encore plus préférentiellement compris entre 2 nm et 50 nm.

Selon l'invention, la couche inorganique poreuse peut être déposée par voie électrophorétique ou par dip-coating.

3. Dépôt d'une couche inorganique poreuse par électrophorèse

Le procédé selon l'invention peut utiliser l'électrophorèse de suspensions de nanoparticules comme technique de dépôt des couches poreuses. Le procédé de dépôt de couches à partir d'une suspension de nanoparticules est connu en tant que tel (voir par exemple EP 2 774 208 B1). Le dépôt par électrophorèse 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 les particules chargées de la suspension colloïdale en mouvement, et de les déposer sur le substrat. Pour assurer la stabilité de la suspension colloïdale, on utilise de préférence des nanoparticules polaires, et/ou la suspension colloïdale présente avantageusement un potentiel Zêta en valeur absolue supérieur à 25 mV.

Le dépôt par électrophorèse se fait à partir d'une suspension de particules de matériau inorganique apte à être utilisé comme couche inorganique poreuse selon l'invention, sur un substrat présentant une conductivité électrique suffisante. Ainsi, il peut s'agir d'un

substrat métallique, par exemple d'une feuille métallique (telle qu'une feuille d'acier inoxydable d'une épaisseur d'environ 5 μm), ou d'une feuille plastique pourvue d'une surface conductrice (par exemple revêtue d'une couche de métal ou d'une couche d'un oxyde conducteur, tel qu'une couche d'ITO, qui a l'avantage d'agir également comme

5 barrière de diffusion). Pour fabriquer une batterie on peut déposer le matériau inorganique par électrophorèse sur une couche de matériau d'électrode (anode ou cathode). Ladite couche de matériau d'électrode peut avoir été déposée par exemple sur un substrat conducteur de type feuille de métal ou feuille polymère revêtue d'une couche conductrice. Pour que l'électrophorèse puisse avoir lieu, on pose une contre-électrode dans la

10 suspension et on applique une tension entre le substrat et ladite contre-électrode. La vitesse de dépôt électrophorétique est fonction du champ électrique appliqué et de la mobilité électrophorétique des particules de la suspension et peut être très élevée. Pour une tension appliquée de 200 V, la vitesse de dépôt peut atteindre environ 10 $\mu\text{m}/\text{min}$.

L'inventeur a constaté que cette technique permet de déposer des couches très

15 homogènes sur de très larges surfaces (sous réserve que les concentrations en particules et champs électriques soient homogènes sur la surface du substrat). Elle se prête aussi bien à un procédé continu en bande, que dans un procédé en batch sur des plaques.

La couche inorganique poreuse, de préférence mésoporeuse, est déposée sur une couche d'anode et/ou une couche de cathode elles-mêmes formées sur un substrat

20 conducteur par un procédé approprié, et/ou directement sur un substrat suffisamment conducteur.

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

25 couche. Dans un mode de réalisation avantageux on applique des impulsions de courant à haute fréquence, car cela évite la formation de bulles à la surface des électrodes et les variations du champ électrique dans la suspension pendant le dépôt. L'épaisseur de la couche inorganique poreuse ainsi déposée est avantageusement inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 8 μm , et se situe encore plus préférentiellement entre 1 μm et 6

30 μm .

La compacité de la couche obtenue par le dépôt électrophorétique, et l'absence de composés organiques en grande quantité dans la couche permet de limiter voire d'éviter les risques de craquelures ou d'apparition d'autres défauts dans la couche pendant les

35 étapes de séchage. Selon une caractéristique essentielle de la présente invention la couche inorganique poreuse selon l'invention ne comporte pas de liant organique.

4. Dépôt d'une couche inorganique poreuse par dip-coating

On peut déposer des nanoparticules d'un matériau inorganique par le procédé d'enduction par trempage (appelé « dip-coating » en anglais), et ce, quel que soit la nature chimique des nanoparticules employées. Ce procédé de dépôt est préféré lorsque
 5 les nanoparticules inorganiques sont peu ou pas chargées électriquement. Afin d'obtenir une couche d'une épaisseur désirée, l'étape de dépôt par dip-coating des nanoparticules inorganiques suivie de l'étape de séchage de la couche obtenue sont répétées autant que nécessaire.

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

5. Traitement et propriétés des couches déposées

15 Après leur dépôt les couches doivent être séchées ; le séchage ne doit pas induire la formation de fissures. Pour cette raison il est préféré de l'effectuer dans des conditions d'humidité et de température contrôlées.

Les couches séchées peuvent être consolidées par une étape de pressage et/ou de traitement thermique. Dans un mode de réalisation très avantageux de l'invention ce
 20 traitement mécanique (i.e. compression mécanique) et / ou thermique conduit à une coalescence partielle des nanoparticules primaires dans les agrégats, et entre agrégats voisins ; ce phénomène est appelé « necking » ou « neck formation ». Il est caractérisé par la coalescence partielle de deux particules en contact, qui restent séparées mais reliées par un col (retreint) ; cela est illustré de manière schématique sur la figure 1. Ainsi
 25 se forme un réseau tridimensionnel de particules interconnectées ; ce réseau comporte une porosité ouverte formée par des pores interconnectés. La taille de ces pores se situe avantageusement dans le domaine des mésopores, c'est-à-dire entre 2 nm et 50 nm. Avantageusement les pores ouverts de ladite couche inorganique poreuse présentent un volume supérieur à 25%, de préférence supérieur à 30 % du volume total de ladite
 30 couche inorganique poreuse. Lorsque le volume des pores de la couche inorganique poreuse est inférieur à 25%, un réseau tridimensionnel de particules interconnectées ne peut être obtenu ; la couche obtenue dans ce cas présente une porosité fermée ne permettant pas à la structure d'être imprégnée ultérieurement par une phase porteuse d'ions de lithium.

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

5 Selon le cas, ce traitement thermique, s'il est effectué à une température suffisante, par exemple 350 °C, permet également d'éliminer d'éventuels résidus organiques provenant du procédé de fabrication de la suspension de nanoparticules ou de solvants.

Le traitement thermique et / ou le pressage est avantageusement effectué au cours d'étapes de fabrication ultérieures servant à d'autres fins ; cela est décrit dans la section 6 ci-dessous en relation avec la fabrication de batteries.

10

6. Assemblage d'une batterie

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

Une suspension de nanoparticules de matériau précurseur d'une couche inorganique poreuse peut être préparée par voie solvothermale, notamment hydrothermale, ce qui conduit directement à des nanoparticules de bonne cristallinité. On dépose la couche
20 inorganique poreuse par électrophorèse ou par dip-coating sur une couche de cathode recouvrant un substrat et/ou sur une couche d'anode recouvrant un substrat ; dans les deux cas ledit substrat doit présenter une conductivité suffisante pour pouvoir agir comme collecteur de courant cathode ou anodique, respectivement.

L'assemblage de la cellule formée par une couche d'anode, la couche inorganique poreuse et une couche de cathode se fait à par pression à chaud, de préférence sous
25 atmosphère inerte. La température est avantageusement comprise entre 300 °C et 500 °C, de préférence entre 350 °C et 450 °C. La pression est avantageusement comprise entre 40 MPa et 100 MPa. Le pressage à chaud peut être réalisé par exemple à 350 °C et 100 MPa.

30

Ensuite, cette cellule, qui est totalement solide et rigide, et qui ne contient aucun matériau organique, est imprégnée par immersion dans une phase porteuse d'ions de lithium. Du fait de la porosité ouverte et de la faible taille des porosités (notamment lorsque la taille D_{50} des pores est inférieure à 50 nm), l'imprégnation dans l'ensemble de la cellule
35 (électrodes et séparateur) se fait par capillarité. Un séparateur particulièrement préféré est un séparateur en $\text{Li}_3\text{Al}_{0.4}\text{Sc}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ présentant une mésoporosité. Des détails sur l'imprégnation sont donnés dans la section 7 ci-dessous.

La phase porteuse d'ions de lithium peut contenir par exemple du LiPF_6 ou du LiBF_4 dissout dans un solvant aprotique, ou un liquide ionique contenant des sels de lithium. On peut aussi utiliser des liquides ioniques, éventuellement dissouts dans un solvant approprié, et/ou mélangés avec des électrolytes organiques. On peut par exemple mélanger à 50 % massiques le LiPF_6 dissous dans EC/DMC avec un liquide ionique contenant des sels de lithium de type $\text{LiTFSI}:\text{PYR14TFSI}$ (rapport molaire 1:9). On peut également réaliser des mélanges de liquides ioniques pouvant fonctionner à basse température comme par exemple le mélange $\text{LiTFSI}:\text{PYR13FSI}:\text{PYR14TFSI}$ (rapport molaire 2 :9 :9).

EC est l'abréviation courante de carbonate d'éthylène (n° CAS : 96-49-1). DMC est l'abréviation courante de carbonate de diméthyle (n° CAS : 616-38-6). LiTFSI est l'abréviation courante de lithium bis-trifluorométhanesulfonimide (n° CAS : 90076-65-6). PYR13FSI est l'abréviation courante de N-Propyl-N-Méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide. PYR14TFSI est l'abréviation courante de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide.

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

- (1) Approvisionnement d'au moins deux substrats conducteurs préalablement recouverts d'une couche d'un matériau pouvant servir comme anode et, respectivement, comme cathode (ces couches étant appelées « couche d'anode » et « couche de cathode »),
- (2) Approvisionnement d'une suspension colloïdale comprenant des agrégats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique, lesdits agrégats présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre 80 nm et 300 nm (de préférence entre 100 nm à 200 nm),
- (3) Dépôt d'une couche inorganique poreuse par électrophorèse ou par dip-coating, à partir de ladite suspension colloïdale sur au moins une couche de cathode ou d'anode obtenue à l'étape (1),
- (4) Séchage de la couche ainsi obtenue, de préférence sous un flux d'air,
- (5) Empilement des couches de cathode et d'anode décalées latéralement,
- (6) Traitement de l'empilement des couches d'anode et de cathode obtenu à l'étape (5) par compression mécanique et/ou traitement thermique de manière à juxtaposer les couches inorganiques poreuses présentes sur les couches d'anode et de cathode,

- (7) Imprégnation de la structure obtenue à l'étape (6) par une solution électrolytique telle qu'un liquide ionique comprenant un sel de lithium, pour obtenir une batterie.

5 Le diamètre primaire moyen D_{50} des nanoparticules formant les agrégats de la dite suspension peut être inférieur ou égal à 50 nm, et dans ce cas on prépare cette suspension de préférence par précipitation ou par synthèse solvothermale. Il peut également être supérieur à 50 nm, de préférence compris entre 50 nm et 150 nm et dans ce cas on peut utiliser des suspensions obtenues par broyage humide.

10

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

15 mésopores ouverts.

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

20 couche très mince d'un matériau isolant électroniquement, qui est de préférence conducteur ionique, sur la couche d'électrode poreuse, de préférence mésoporeuse, afin de bloquer ces réactions parasites.

Dans le cadre des électrodes denses et dans un autre mode de réalisation avantageux on applique une couche très mince d'un matériau isolant électroniquement, qui est de

25 préférence conducteur ionique, sur la couche d'électrode afin de réduire la résistance interfaciale existant entre l'électrode dense et l'électrolyte.

Cette couche de matériau isolant électroniquement, qui est de préférence conducteur ionique, présente avantageusement une conductivité électronique inférieure à 10^{-8} S/cm.

30 Avantageusement ce dépôt est réalisé au moins sur une face de l'électrode, qu'elle soit poreuse ou dense, qui forme l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Cette couche peut par exemple être en alumine, en silice, ou en zircone. Sur la cathode on peut utiliser du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou un autre matériau qui, comme le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, présente la caractéristique de ne pas insérer, aux tensions de fonctionnement de la cathode, de lithium et de se comporter

35 comme un isolant électronique.

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

Ce dépôt améliore encore les performances des batteries à ions de lithium comportant au moins une électrode, qu'elle soit poreuse ou dense. Dans le cas des électrodes poreuses imprégnées, ce dépôt permet de réduire les réactions faradiques d'interface avec les électrolytes. Ces réactions parasites sont d'autant plus importantes que la température est élevée ; elles sont à l'origine de pertes de capacités réversibles et/ou irréversibles. Dans le cas d'électrodes denses en contact avec l'électrolyte il permet également de limiter les résistances d'interface liées à l'apparition de charges d'espace.

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

Lorsque les électrodes utilisées sont poreuses et recouvertes d'une nanocouche d'un matériau isolant électroniquement, de préférence conducteur ionique, il est préférable que

le diamètre primaire D_{50} des particules de matériau d'électrode employé pour les réaliser soit d'au moins 10 nm afin d'éviter que la couche du matériau isolant électroniquement, de préférence conducteur ionique, ne bouche la porosité ouverte de la couche d'électrode.

5

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

10

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

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

- 20 - les oxydes LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ où X est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, autres terres rares tels que Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, et où $0 < x < 0,1$, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ avec M = Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg ou un mélange de ces composés et où $0 < x < 0,4$, LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$,
- 25 - les phosphates LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; les phosphates de formule $\text{LiMM}'\text{PO}_4$, avec M et M' ($M \neq M'$) sélectionnés parmi Fe, Mn, Ni, Co, V ;
- toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants : V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , les oxysulfures de titane (TiO_yS_z avec $z=2-y$ et $0,3 \leq y \leq 1$), les oxysulfures de tungstène (WO_yS_z avec $0,6 < y < 3$ et $0,1 < z < 2$), CuS , CuS_2 , de préférence $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $0 < x \leq 2$, $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ avec $0 < x \leq 1,7$, Li_xTiS_2 avec $0 < x \leq 1$, les oxysulfures de titane et de lithium $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ avec $z=2-y$, $0,3 \leq y \leq 1$, $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$, Li_xCuS , Li_xCuS_2 .
- 30

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

- le phosphate de fer lithié (de formule typique LiFePO_4) ;

- les oxynitrures mixtes de silicium et étain (de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<y\leq 4$, $0<z\leq 3$) (appelés aussi SiTON), et en particulier le $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$; ainsi que les oxynitrures-carbures de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<c<10$, $0<y<24$, $0<z<17$;
- 5 - les nitrures de type Si_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), Sn_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), Zn_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=2$), $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (avec $0\leq x\leq 0,5$ pour $\text{M}=\text{Co}$, $0\leq x\leq 0,6$ pour $\text{M}=\text{Ni}$, $0\leq x\leq 0,3$ pour $\text{M}=\text{Cu}$); $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$ avec $0\leq x\leq 3$.
- les oxydes SnO_2 , SnO , Li_2SnO_3 , SnSiO_3 , Li_xSiO_y ($x\geq 0$ et $2>y>0$), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$ et TiO_2 .

10

Sur les électrodes denses, poreuses, de préférence mésoporeuses, revêtues ou non d'une couche d'un matériau isolant électroniquement, de préférence conducteur ionique par ALD, on peut réaliser un électrolyte selon l'invention.

- 15 Afin d'obtenir une batterie de forte densité d'énergie et de forte densité de puissance, cette batterie contient avantageusement une couche d'anode et une couche de cathode poreuses, de préférence mésoporeuses, et un électrolyte selon l'invention.

20 Avantageusement, les couches d'anodes et de cathode, revêtues ou non d'une couche par ALD d'un matériau isolant électroniquement, de préférence conducteur ionique, puis recouvertes d'une couche inorganique poreuse sont pressées à chaud pour favoriser l'assemblage de la cellule sans induire de frittage. Les dépôts restent poreux et peuvent être imprégnés ultérieurement par une solution électrolytique en évitant tout risque de court-circuit ultérieur.

- 25 Avantageusement, une batterie comprenant au moins une électrode poreuse, de préférence mésoporeuse et un électrolyte selon l'invention présente des performances accrues, notamment une forte densité de puissance.

Nous décrivons ci-dessous un exemple de fabrication d'une batterie à ions de lithium selon l'invention comprenant au moins une électrode poreuse, de préférence

30 mésoporeuse. Ce procédé comprend les étapes de :

- (1) Approvisionnement d'une suspension colloïdale comportant des nanoparticules d'au moins un matériau de cathode de diamètre primaire moyen D_{50} inférieur ou égal à 50 nm ;
- (2) Approvisionnement d'une suspension colloïdale comportant des
- 35 nanoparticules d'au moins un matériau d'anode de diamètre primaire moyen D_{50} inférieur ou égal à 50 nm ;

- (3) Approvisionnement d'au moins deux substrats conducteurs plats, de préférence métalliques, lesdits substrats conducteurs pouvant servir comme collecteurs de courant de la batterie,
- 5 (4) Dépôt d'au moins une couche mince de cathode, respectivement d'anode, de préférence par dip-coating ou par électrophorèse, préférentiellement par électrodéposition galvanostatique par courants pulsés, à partir de ladite suspension de nanoparticules de matériau obtenu à l'étape (1), respectivement à l'étape (2), sur ledit substrat obtenu à l'étape (3),
- 10 (5) Séchage de la couche ainsi obtenue à l'étape (4),
- (6) Optionnellement, déposition par ALD d'une couche d'un matériau isolant électroniquement sur la surface de la couche de cathode, et/ou d'anode obtenue à l'étape (5),
- 15 (7) Déposition par électrophorèse ou par dip-coating d'une couche inorganique poreuse à partir d'une suspension colloïdale comprenant des agrégats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique, sur la couche de cathode, et/ou d'anode obtenue à l'étape 5) ou à l'étape 6), pour obtenir une première et/ou une deuxième structure intermédiaire,
- (8) Séchage de la couche ainsi obtenue à l'étape (7), de préférence sous un flux d'air,
- 20 (9) Réalisation d'un empilement à partir de ladite première et/ou deuxième structure intermédiaire pour obtenir un empilement de type « substrat / anode / couche inorganique poreuse / cathode / substrat »:
- soit en déposant une couche d'anode sur ladite première structure intermédiaire,
 - 25 • soit en déposant une couche de cathode sur ladite deuxième structure intermédiaire,
 - soit en superposant ladite première structure intermédiaire et ladite deuxième structure intermédiaire de manière à ce que les deux couches de couches inorganiques poreuses soient posées l'une sur
 - 30 l'autre,
- (10) Pressage à chaud de l'empilement obtenu à l'étape (9),
- (11) Imprégnation de la structure obtenue à l'étape (10) par une phase porteuse d'ions de lithium conduisant à l'obtention d'une structure imprégnée, de préférence une cellule.

Avantageusement, lesdits agrégats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique présentent un diamètre moyen compris entre 80 nm et 300 nm, de préférence entre 100 nm et 200 nm.

Une fois l'assemblage d'un empilement constitutif d'une batterie par pressage à chaud
 5 terminé, il peut être imprégné d'une phase porteuse d'ions de lithium. Cette phase peut être une solution formée par un sel de lithium dissout dans un solvant organique ou un mélange de solvants organiques, et/ou dissout dans un polymère contenant au moins un sel de lithium, et/ou dissout dans un liquide ionique (i.e. un sel de lithium fondu) contenant au moins un sel de lithium. Cette phase peut également être une solution formée à partir
 10 d'un mélange de ces composants. Les électrodes poreuses, de préférence mésoporeuses sont capables d'absorber une phase liquide par simple capillarité lorsque le diamètre moyen D_{50} des pores se situe entre 2 nm et 80 nm, de préférence entre 2 nm et 50 nm, préférentiellement entre 6 nm et 30 nm, préférentiellement entre 8 nm et 20 nm. Cet effet tout à fait inattendu et est particulièrement favorisé avec la diminution du diamètre de
 15 pores de ces électrodes.

Avantageusement, les pores de l'électrode poreuse, de préférence mésoporeuse, sont imprégnés par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium telle qu'un liquide ionique contenant des sels de lithium, possiblement dilué dans un solvant organique ou un mélange de solvants organiques contenant un sel de lithium pouvant être
 20 différent de celui dissous dans le liquide ionique.

On obtient ainsi une cellule batterie à ions de lithium de très forte densité de puissance.

7. Imprégnation des couches inorganiques poreuses

25 Comme indiqué dans la section précédente, une fois le dépôt d'une couche inorganique poreuse et son traitement, par exemple lors de l'assemblage d'un empilement constitutif d'une batterie par pressage à chaud, terminé, il peut être imprégné d'une phase porteuse d'ions de lithium. Cette phase peut être une solution formée par un sel de lithium dissout dans un solvant organique ou un mélange de solvants organiques, et/ou dissout dans un
 30 polymère contenant au moins un sel de lithium, et/ou dissout dans un liquide ionique (i.e. un sel de lithium fondu) contenant au moins un sel de lithium. Cette phase peut également être une solution formée à partir d'un mélange de ces composants.

Les inventeurs ont trouvé que les couches inorganiques poreuses selon l'invention sont capables d'absorber une phase liquide par simple capillarité. Cet effet tout à fait inattendu
 35 est spécifique aux dépôts de couches inorganiques poreuses selon l'invention ; il est particulièrement favorisé lorsque le diamètre moyen D_{50} des mésopores se situe entre

2 nm et 80 nm, de préférence entre 2 nm et 50 nm, préférentiellement entre 6 nm et 30 nm, et encore plus préférentiellement entre 8 nm et 20 nm.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, la couche inorganique poreuse présente une porosité, et de préférence une porosité mésoporeuse, supérieure à 30%,
 5 des pores de diamètre moyen D_{50} inférieur à 50 nm, et un diamètre primaire de particules inférieur à 30 nm. Son épaisseur est avantageusement inférieure à 10 μm , et préférentiellement compris entre 2,5 μm et 4,5 μm , de manière à réduire l'épaisseur finale de la batterie sans amoindrir ses propriétés. Elle est exempte de liant. Ses pores sont imprégnés par une solution électrolytique, tel qu'un liquide ionique contenant des sels de
 10 lithium, possiblement dilué dans un solvant organique ou un mélange de solvants organiques contenant un sel de lithium pouvant être différents de celui dissous dans le liquide ionique.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux la porosité, de préférence mésoporeuse, est comprise entre 35% et 50%, et encore plus préférentiellement entre 40
 15 % et 50 %.

Le liquide « nanoconfiné » ou « nanopiégé » dans les porosités, et en particulier dans les mésoporosités, ne peut plus ressortir. Il est lié par un phénomène appelé ici « absorption dans la structure mésoporeuse » (qui ne semble pas avoir été décrit dans la littérature
 20 dans le contexte des batteries à ions de lithium) et il ne peut plus sortir même lorsque la cellule est mise sous vide. La batterie est alors considérée comme quasi-solide.

8. Encapsulation

La batterie doit ensuite être encapsulée par une méthode appropriée pour assurer sa
 25 protection vis-à-vis de l'atmosphère. Le système d'encapsulation comprend au moins une couche, et représente de préférence un empilement de plusieurs couches. Si le système d'encapsulation est composé d'une seule couche, elle doit être déposée par, ALD ou être en parylène et/ou en polyimide. Ces couches d'encapsulation doivent être stables chimiquement, résister aux fortes températures et être imperméables à l'atmosphère
 30 (couche barrières). On peut utiliser une des méthodes décrites dans les demandes de brevet WO 2017/115 032, WO 2016/001584, WO2016/001588 ou WO 2014/131997.

Avantageusement, la première couche est une couche polymérique, de préférence à base de parylène et/ou de polyimide. Elle peut être déposée sous vide, par une technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cette première couche d'encapsulation est
 35 avantageusement obtenue à partir de la condensation de monomères gazeux déposés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur les surfaces, ce qui permet d'avoir un

- recouvrement conformal et uniforme de l'ensemble des surfaces accessibles de l'objet. Elle permet de suivre les variations de volume de la batterie lors de son fonctionnement et facilite la découpe propre des batteries de par ses propriétés élastiques. L'épaisseur de cette première couche d'encapsulation est comprise entre 2 μm et 10 μm , de préférence comprise entre 2 μm et 5 μm et encore plus préférentiellement d'environ 3 μm . Elle permet de recouvrir l'ensemble des surfaces accessibles de l'empilement, de fermer l'ensemble des pores de ces surfaces accessibles et d'uniformiser la nature chimique du substrat. L'encapsulation peut ainsi être réalisée directement sur les empilements, le revêtement pouvant pénétrer dans l'ensemble des cavités disponibles.
- Il est rappelé ici que grâce au nanoconfinement de la phase conductrice porteuse d'ions de lithium dans les porosités de l'électrolyte selon l'invention et/ou des électrodes, la batterie peut subir des traitements sous vide.
- Dans un mode de réalisation on dépose une première couche de parylène, tel qu'une couche de parylène C, de parylène D, une couche de parylène N (n° CAS : 1633-22-3) ou une couche comprenant un mélange de parylène C, D et/ou N. Le parylène (appelé aussi polyparaxylylène ou poly(p-xylylène)) est un matériau diélectrique, transparent, semi cristallin qui présente une grande stabilité thermodynamique, une excellente résistance aux solvants ainsi qu'une très faible perméabilité.
- Cette couche de parylène protège les éléments sensibles de la batterie de leur environnement. Cette protection est accrue lorsque cette première couche d'encapsulation est réalisée à partir de parylène N.
- Dans un autre mode de réalisation, on dépose une première couche à base de polyimide. Cette couche de polyimide protège les éléments sensibles de la batterie de leur environnement.
- Dans un autre mode de réalisation avantageux, la première couche d'encapsulation est constituée d'une première couche de polyimide, de préférence d'environ 1 μm d'épaisseur sur laquelle est déposée une seconde couche de parylène, de préférence d'environ 2 μm d'épaisseur. Cette protection est accrue lorsque cette seconde couche de parylène, de préférence d'environ 2 μm d'épaisseur est réalisée à partir de parylène N. La couche de polyimide associée à la couche de parylène améliore la protection des éléments sensibles de la batterie de leur environnement.
- Toutefois, les inventeurs ont observé que cette première couche, lorsqu'elle est à base de parylène, ne présente pas une stabilité suffisante en présence d'oxygène. Lorsque cette première couche est à base de polyimide, elle ne présente pas une étanchéité suffisante, notamment en présence d'eau. Pour ces raisons on dépose une deuxième couche qui enrobe la première couche.
- Avantageusement, une deuxième couche composée d'une matière électriquement isolante peut être déposée par une technique de dépôt conformal, telle que le dépôt de

couches atomiques (ALD) sur la première couche. Ainsi on obtient un recouvrement conformat de l'ensemble des surfaces accessibles de l'empilement recouvert d'une couche de parylène et/ou de polyimide ; cette deuxième couche est de préférence une couche inorganique. La croissance de la couche déposée par ALD est influencée par la nature du substrat. Une couche déposée par ALD sur un substrat présentant différentes zones de natures chimiques différentes aura une croissance inhomogène, pouvant engendrer une perte d'intégrité de cette deuxième couche de protection. Cette deuxième couche déposée sur la première couche de parylène et/ou de polyimide protège la première couche de parylène et/ou de polyimide contre l'air et améliore la durée de vie de la batterie encapsulée.

Les techniques de dépôt par ALD sont particulièrement bien adaptées pour recouvrir des surfaces présentant une forte rugosité de manière totalement étanche et conforme. Elles permettent de réaliser des couches conformales, exemptes de défauts, tels que des trous (couches dits « pinhole free », exempts de trous) et représentent de très bonnes barrières. Leur coefficient WVTR est extrêmement faible. Le coefficient WVTR (water vapor transmission rate) permet d'évaluer la perméance à la vapeur d'eau du système d'encapsulation. Plus le coefficient WVTR est faible plus le système d'encapsulation est étanche. A titre d'exemple, une couche d' Al_2O_3 de 100 nm d'épaisseur déposée par ALD présente une perméation à la vapeur d'eau de 0,00034 g/m².d. La deuxième couche peut être en matériau céramique, en matériau vitreux ou en matériau vitrocéramique, par exemple sous forme d'oxyde, de type Al_2O_3 , de nitrure, de phosphates, d'oxynitrure, ou de siloxane. Cette deuxième couche d'encapsulation présente une épaisseur inférieure à 200 nm, de préférence comprise entre 5 nm et 200 nm, plus préférentiellement comprise entre 10 nm et 100 nm et encore plus préférentiellement de l'ordre d'une cinquantaine de nanomètres.

Cette seconde couche déposée par ALD permet d'une part, d'assurer l'étanchéité de la structure, i.e. d'empêcher la migration de l'eau à l'intérieur de la structure et d'autre part de protéger la première couche de parylène et/ou de polyimide de l'atmosphère afin d'éviter sa dégradation.

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

Dans un mode de réalisation, une troisième couche d'encapsulation est déposée sur la deuxième couche d'encapsulation pour augmenter la protection des cellules batteries de leur environnement externe. Typiquement, cette troisième couche est en polymère, par

exemple en silicone (déposé par exemple par imprégnation ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à partir d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO, n° CAS : 107-46-0)), ou en résine epoxy, ou en parylène, ou en polyimide.

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

Avantageusement, une dernière couche d'encapsulation est déposée sur cette succession alternée de couches de parylène et/ou de polyimide, de préférence d'environ 3 µm d'épaisseur et de couches inorganiques déposées de manière conformale par ALD,
20 pour augmenter la protection des cellules batteries de leur environnement externe et les protéger contre l'endommagement mécanique. Cette dernière couche d'encapsulation présente une épaisseur d'environ 10-15 µm. Typiquement, cette dernière couche est en polymère, par exemple en silicone (déposé par exemple par trempage ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à partir d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO)),
25 ou en résine epoxy, ou en parylène, ou en polyimide. Par exemple, on peut déposer par injection d'une couche de silicone (épaisseur typique environ 15 µm) pour protéger la batterie contre l'endommagement mécanique. Ces matériaux résistent à des températures élevées et la batterie peut ainsi être assemblée aisément par soudure sur des cartes électroniques sans apparition d'une transition vitreuse. Avantageusement,
30 l'encapsulation de la batterie est réalisée sur quatre des six faces de l'empilement. Les couches d'encapsulation entourent la périphérie de l'empilement, le reste de la protection contre l'atmosphère étant assuré par les couches obtenues par les terminaisons.

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

Pour réaliser les terminaisons, l'empilement encapsulé 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 anodiques et cathodiques de la batterie, de sorte que le système d'encapsulation revêt quatre des six faces de ladite batterie, de

5 préférence de manière continue, afin que le système puisse être assemblé sans soudure, les deux autres faces de la batterie étant revêtues ultérieurement par les terminaisons. De préférence, les connexions anodiques et les connexions cathodiques se trouvent sur les côtés opposés de l'empilement. Sur et autour de ces connexions est déposé un système de terminaison. Les connexions peuvent être métallisées à l'aide de techniques de dépôt

10 plasma connu de l'homme du métier, de préférence par ALD et / ou par immersion dans une résine époxy conductrice (chargée à l'argent) et / ou un bain d'étain en fusion. De préférence, les terminaisons sont constituées d'un empilement de couches comprenant successivement une première couche mince de recouvrement électroniquement conductrice, de préférence métallique, déposée par ALD, une deuxième couche en résine

15 époxy chargée en argent déposée sur la première couche et une troisième couche à base d'étain déposée sur la deuxième couche. La première couche conductrice déposée par ALD sert à protéger la section de la batterie de l'humidité. Cette première couche conductrice déposée par ALD est optionnelle. Elle permet d'augmenter la durée de vie calendaire de la batterie en réduisant le WVTR au niveau de la terminaison. Cette

20 première couche mince de recouvrement peut notamment être métallique ou à base de nitrure métallique. La seconde couche en résine époxy chargée en argent, permet de procurer de la « souplesse » à la connectique sans rompre le contact électrique lorsque le circuit électrique est soumis à des contraintes thermiques et/ou vibratoires.

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

25 batterie.

Dans un autre mode de réalisation, cette troisième couche peut être composée de deux couches de matériaux différents. Une première couche venant au contact de la couche en résine époxy chargée en argent. Cette couche est en nickel et est réalisée par dépôt électrolytique. La couche de nickel sert de barrière thermique et protège le reste du

30 composant de la diffusion pendant les étapes d'assemblage par refusion. La dernière couche, déposée sur la couche de nickel est également une couche de métallisation, préférentiellement en étain pour rendre l'interface compatible des assemblages par refusion. Cette couche d'étain peut être déposée soit par trempage dans un bain d'étain fondu soit par électrodéposition ; ces techniques sont connues en tant que telles.

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

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

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

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

15

Exemples

Exemple 1 : Réalisation d'une couche d'électrolyte mésoporeux à base de Li_3PO_4 déposée sur une couche de cathode

- 20 a. Réalisation d'une suspension de nanoparticules de Li_3PO_4

Deux solutions ont été préparées :

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

- 25 4,0584g de H_3PO_4 ont été dilués dans 105,6 ml d'eau, puis 45,6 ml d'éthanol ont été ajoutés à cette solution afin d'obtenir une seconde solution appelée ci-après solution B.

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

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

- 35 Le milieu réactionnel a été homogénéisé pendant 5 minutes puis a été maintenu 10 minutes sous agitation magnétique. On a laissé décanter pendant 1 à 2 heures. Le surnageant a été écarté puis la suspension restante a été centrifugée 10 minutes à 6000 rpm. Ensuite on a ajouté 300 ml d'eau pour remettre le précipité en suspension (utilisation d'une sonotrode, agitation magnétique). Sous vive agitation, on a ajouté 125 ml d'une solution de tripolyphosphate de sodium à 100g/l à la suspension colloïdale ainsi obtenue. La suspension est ainsi devenue plus stable. La suspension a ensuite été soniquée à

l'aide d'une sonotrode. La suspension a ensuite été centrifugée 15 minutes à 8000 rpm. Le culot a ensuite été redispersé dans 150 ml d'eau. Puis la suspension obtenue a de nouveau été centrifugée 15 minutes à 8000 rpm et les culots obtenus redispersés dans 300 ml d'éthanol afin d'obtenir une suspension apte à la réalisation d'un dépôt électrophorétique.

Des agglomérats d'environ 100 nm constitués de particules primaires de Li_3PO_4 de 10 nm ont ainsi été obtenus en suspension dans l'éthanol.

b. Réalisation d'une couche inorganique poreuse selon l'invention à base d'une suspension de nanoparticules de Li_3PO_4

i. Réalisation d'une cathode mésoporeuse à base de LiCoO_2

On a préparé une suspension de nanoparticules cristallines de LiCoO_2 par synthèse hydrothermale. Pour 100 ml de suspension, le mélange réactionnel a été réalisé par ajout de 20 ml d'une solution aqueuse à 0,5M de nitrate de cobalt hexahydraté additionnés sous agitation dans 20 ml d'une solution à 3M d'hydroxyde de lithium monohydraté suivi d'une addition goutte à goutte de 20 ml d' H_2O_2 à 50%. Le mélange réactionnel a été placé dans un autoclave à 200°C pendant 1 heure ; la pression dans l'autoclave atteignait environ 15 bars.

On a obtenu un précipité noir en suspension dans le solvant. Ce précipité a été soumis à une succession d'étapes de centrifugation - redispersion dans l'eau, jusqu'à obtenir une suspension avec une conductivité d'environ 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et un potentiel zêta de -30mV. La taille des particules primaires était de l'ordre de 10 nm à 20 nm et les agrégats avaient une taille comprise entre 100 nm et 200 nm. Le produit a été caractérisé par diffraction aux rayons X et microscopie électronique.

On a déposé ces agrégats par électrophorèse sur des feuillets en acier inoxydables d'une épaisseur de 5 μm , en milieu aqueux, en appliquant des courants pulsés de 0,6 A en pointe et 0,2 A en moyenne ; la tension appliquée était de l'ordre de 4 à 6 V pendant 400 s. On a ainsi obtenu un dépôt d'environ 4 μm d'épaisseur. Il a été consolidé à 600°C pendant 1 h dans l'air afin de souder les nanoparticules entre elles, d'améliorer l'adhérence au substrat et de parfaire la recristallisation du LiCoO_2 .

ii. Réalisation d'une anode mésoporeuse à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

On a préparé une suspension de nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par synthèse glycothermale : 190 ml de 1,4-butanediol ont été versés dans un bécher, et 4,25 g d'acétate de lithium a été ajouté sous agitation. La solution a été maintenue sous agitation jusqu'à ce que

l'acétate soit complétement dissous. 16,9 g de butoxyde de titane ont été prélevés sous atmosphère inerte et introduit dans la solution d'acétate. La solution a ensuite été agitée pendant quelques minutes avant d'être transférée dans un autoclave préalablement remplie de 60 ml supplémentaires de butanediol. L'autoclave a ensuite été fermé et purgé à l'azote pendant au moins 10 minutes. L'autoclave a ensuite été chauffé jusqu'à 300 °C à une vitesse de 3 °C/min et maintenue à cette température pendant 2 heures, sous agitation. A la fin, on a laissé refroidir, toujours sous agitation.

On a obtenu un précipité blanc en suspension dans le solvant. Ce précipité a été soumis à une succession d'étapes de centrifugation - redispersion dans l'éthanol pour obtenir une suspension colloïdale pure, avec une faible conductivité ionique. Elle comportait des agrégats d'environ 150 nm constitués de particules primaires de 10 nm. Le potentiel zeta était de l'ordre de -45 mV. Le produit a été caractérisé par diffraction aux rayons X et microscopie électronique. La figure 2(a) montre un diffractogramme, la figure 2(b) un cliché obtenu par microscopie électronique à transmission de particules primaires.

On a déposé ces agrégats par électrophorèse sur des feuilards en acier inoxydables d'une épaisseur de 5 µm, en milieu aqueux, en appliquant des courants pulsés de 0,6 A en pointe et 0,2 A en moyenne ; la tension appliquée était de l'ordre de 3 à 5 V pendant 500 s. On a ainsi obtenu un dépôt d'environ 4 µm d'épaisseur. Il a été consolidé par un recuit RTA à 40 % de puissance pendant 1 s sous azote afin de souder les nanoparticules entre elles, d'améliorer l'adhérence au substrat et de parfaire la recristallisation du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

iii. Réalisation sur les couches d'anode et de cathode précédemment élaborées d'une couche inorganique poreuse à partir de la suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 précédemment décrite dans la partie a)

Des couches minces poreuses de Li_3PO_4 ont ensuite été déposées par électrophorèse sur la surface des anode et cathode précédemment élaborées en appliquant un champ électrique de 20V/cm à la suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 précédemment obtenue, pendant 90 secondes pour obtenir une couche d'une épaisseur d'environ 1,5 µm. Cette couche a été séchée à l'air à 120°C afin d'éliminer toute trace de résidus organiques, et ensuite elle a été calcinée à 350°C pendant une heure à l'air.

Exemple 2 : Réalisation d'une cellule électrochimique

Après avoir déposé 1,5 µm de Li_3PO_4 poreux sur chacune des électrodes (LiCoO_2 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) précédemment élaborées, les deux sous-systèmes ont été empilés de manière

à ce que les films de Li_3PO_4 soient en contact. Cet empilement a ensuite été pressé à chaud sous vide.

- 5 Pour ce faire, l'empilement a été placé sous une pression de 1,5 MPa puis séché sous vide pendant 30 minutes à 10^{-3} bar. Les plateaux de la presse ont ensuite été chauffés à 450 °C avec une vitesse de 4 °C/secondes. A 450 °C, l'empilement a ensuite été thermo-comprimé sous une pression de 45 MPa pendant 1 minute, puis le système a été refroidi à température ambiante.

Une fois l'assemblage réalisé, un système rigide, multicouche constitué d'une ou de plusieurs cellules batteries assemblées a été obtenu.

- 10 Cet assemblage a ensuite été imprégné dans une solution électrolytique comprenant du PYR14TFSI et du LiTFSI à 0,7 M. Le liquide ionique rentre instantanément par capillarité dans les porosités. Le système a été maintenu en immersion pendant 1 minute, puis la surface de l'empilement de cellule a été séchée par une lame de N_2 .

REVENDICATIONS

1. Electrolyte en couche mince dans un dispositif électrochimique tel qu'une batterie à ions de lithium, ledit électrolyte comprenant une couche inorganique poreuse imprégnée d'une phase porteuse d'ions de lithium, caractérisé en ce que ladite couche inorganique poreuse présente un réseau interconnecté de pores ouverts et en ce que les pores ouverts de ladite couche inorganique poreuse présentent un diamètre moyen D_{50} inférieur à 100 nm, de préférence inférieur à 80 nm, préférentiellement compris entre 2 nm et 80 nm, et encore plus préférentiellement compris entre 2 nm et 50 nm, et un volume supérieur à 25 % du volume total dudit électrolyte en couche mince, et de préférence supérieur à 30 %.
2. Electrolyte en couche mince selon la revendication 1, caractérisé en ce que les pores ouverts de ladite couche inorganique poreuse présentent un volume compris entre 30 % et 50 % du volume total dudit électrolyte en couche mince.
3. Electrolyte en couche mince selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite couche inorganique poreuse est exempte de liant organique.
4. Electrolyte en couche mince selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que son épaisseur est inférieure à 10 μm et de préférence comprise entre 2,5 et 4,5 μm .
5. Electrolyte en couche mince selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite couche inorganique poreuse comprend un matériau isolant électroniquement, de préférence choisi parmi l' Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , et/ou un matériau sélectionné dans le groupe formé par :
 - les grenats de formule $\text{Li}_d \text{A}^1_x \text{A}^2_y (\text{TO}_4)_z$ où
 - A^1 représente un cation de degré d'oxydation +II, de préférence Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd ; et où
 - A^2 représente un cation de degré d'oxydation +III, de préférence Al, Fe, Cr, Ga, Ti, La ; et où
 - (TO_4) représente un anion dans lequel T est un atome de degré d'oxydation +IV, situé au centre d'un tétraèdre formé par les atomes d'oxygène, et dans lequel TO_4 représente avantageusement l'anion silicate ou zirconate, sachant que tout ou partie des éléments T d'un degré d'oxydation +IV peuvent être

remplacés par des atomes d'un degré d'oxydation +III ou +V, tels que Al, Fe, As, V, Nb, In, Ta ;

- sachant que : d est compris entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 9, et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 ; x est être compris entre 2,6 et 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) et z est compris entre 2,9 et 3,1 ;
- 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 Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 2$ et $\text{M} = \text{Al}$, Ga ou Ta ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
- les phosphates lithiés, de préférence choisis parmi : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ appelés « LASP » ; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LATP » ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LAGP » ; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_2\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}$, Ga ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M}^3 = \text{Cr}$ et/ou V , $\text{M} = \text{Sc}$, Sn , Zr , Hf , Se ou Si , ou un mélange de ces composés ;
- les borates lithiés, de préférence choisis parmi : le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le Li_3BO_3 , le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;
- les oxynitrures, de préférence choisis parmi $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 4$ ou $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 3$;
- les composés lithiés à base d'oxynitrure de lithium et de phosphore, appelés « LiPON », sous forme de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ avec $x \sim 2,8$ et $2y+3z \sim 7,8$ et $0,16 \leq z \leq 0,4$, et en particulier le $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, mais également les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec

$2x+3y+2z = 5 = w$ ou les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $3,2 \leq x \leq 3,8$, $0,13 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$, $2,9 \leq w \leq 3,3$ ou les composés sous forme de $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ avec $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,84 \leq x \leq 0,94$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,13 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$;

- 5
 - o les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore, appelés respectivement « LiPON » et « LIBON », pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ;
- 10
 - o les composé lithiés à base d'oxynitride de lithium, de phosphore et de silicium appelés « LiSiPON », et en particulier le $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
 - o les oxynitrures de lithium de types LIBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB (ou B, P et S représentent respectivement le bore, le phosphore et le soufre);
- 15
 - o les oxynitrures de lithium de type LiBSO tels que $(1-x)\text{LiBO}_2 - x\text{Li}_2\text{SO}_4$ avec $0,4 \leq x \leq 0,8$;
 - o les oxydes lithiés, de préférence choisis parmi le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ou le $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ avec $\text{A}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Al}, \text{Ga}$ et $1,4 \leq x \leq 2$ ou le $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$ ou le $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ avec $0 \leq x \leq 0,16$ (LLTO);
- 20
 - o les silicates, de préférence choisis parmi $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$;
 - o les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ avec $0 < x \leq 3$, M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisi parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$, avec X et Y des halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A, et $0 \leq z \leq 1$,
- 25
 - o les composés $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ;
- 30
 - o les formulations à base de Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (où M = Ge, Ti, et/ou Hf, et où $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$).

- 5 6. Electrolyte en couche mince selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que lesdits pores sont imprégnés par une phase porteuse d'ions de lithium, telle qu'un solvant organique ou un mélange de solvants dans lequel est dissout au moins un sel de lithium, et/ou un polymère contenant au moins un sel de lithium, et/ou un liquide ionique ou un mélange de liquides ioniques, possiblement dilué(s) avec un solvant approprié, contenant au moins un sel de lithium.
- 10 7. Procédé de fabrication d'un électrolyte en couche mince tel que défini dans les revendications 1 à 6 déposée sur une électrode, ladite couche étant de préférence exempte de liant organique et présentant de préférence une porosité, de préférence mésoporeuse, supérieure à 30% en volume, et encore plus préférentiellement comprise entre 30 % et 50% en volume, et ladite couche présentant des pores de
- 15 diamètre moyen D_{50} inférieur à 100 nm, de préférence inférieur à 80 nm et préférentiellement inférieur à 50 nm, ledit procédé étant caractérisé en ce que :
- (a) on approvisionne une suspension colloïdale comprenant des agrégats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique, lesdits agrégats
- 20 présentant un diamètre moyen compris entre 80 nm et 300 nm (de préférence entre 100 nm à 200 nm),
- (b) on approvisionne une électrode,
- (c) on dépose sur ladite électrode une couche inorganique poreuse par électrophorèse ou par dip-coating, à partir d'une suspension de particules
- 25 de matériau inorganique obtenue à l'étape (a) ;
- (d) on sèche ladite couche inorganique poreuse, de préférence sous un flux d'air pour obtenir une couche inorganique poreuse ;
- (e) on traite ladite couche inorganique poreuse par compression mécanique et/ou traitement thermique,
- 30 (f) on imprègne ladite couche inorganique poreuse obtenue à l'étape (e) par une phase porteuse d'ions de lithium.
8. Procédé de fabrication d'un électrolyte en couche mince tel que défini dans les revendications 1 à 6 déposée sur une électrode, ladite couche étant de préférence
- 35 exempte de liant organique et présentant de préférence une porosité, de préférence mésoporeuse, supérieure à 30% en volume, et encore plus préférentiellement comprise entre 30 % et 50% en volume, et ladite couche présentant des pores de

diamètre moyen D_{50} inférieur à 100 nm, , de préférence inférieur à 80 nm, préférentiellement compris inférieur à 50 nm, ledit procédé étant caractérisé en ce que :

- 5 (a1) on approvisionne une suspension colloïdale comportant des nanoparticules d'au moins un matériau inorganique P de diamètre primaire moyen D_{50} inférieur ou égal à 50 nm ;
- 10 (a2) on déstabilise les nanoparticules présentes dans la dite suspension colloïdale de manière à former des agrégats de particules de diamètre moyen compris entre 80 nm et 300 nm, de préférence entre 100 nm et 200 nm, ladite déstabilisation se faisant de préférence par ajout d'un agent déstabilisant tel qu'un sel, de préférence du LiOH ;
- 15 (b) on approvisionne une électrode;
- (c) on dépose sur ladite électrode une couche inorganique poreuse par électrophorèse ou par dip-coating, à partir de ladite suspension colloïdale comprenant les agrégats de particules d'au moins un matériau inorganique obtenus à l'étape (a2) ;
- 20 (d) on sèche la couche inorganique poreuse, de préférence sous un flux d'air pour obtenir une couche inorganique poreuse;
- (e) on traite ladite couche inorganique poreuse par compression mécanique et/ou traitement thermique,
- (f) on imprègne ladite couche inorganique poreuse obtenue à l'étape (e) par une phase porteuse d'ions de lithium.
- 25 9. Procédé selon les revendications 7 ou 8, dans lequel la couche inorganique poreuse obtenue à l'étape (c) a une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 8 μm , et encore plus préférentiellement comprise entre 1 μm et 6 μm .
- 30 10. Procédé selon l'une quelconques des revendications 7 à 9, dans lequel la couche inorganique poreuse obtenue à l'étape (d) a une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence comprise entre 2,5 μm et 4,5 μm .
- 35 11. Procédé selon l'une quelconques des revendications 7 à 10, dans lequel le diamètre primaire desdites nanoparticules est compris entre 10 nm et 50 nm, de préférence entre 10 nm et 30 nm.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans lequel le diamètre moyen des pores est compris entre 2 nm et 50 nm, de préférence compris entre 6 nm et 30 nm et encore plus préférentiellement entre 8 nm et 20 nm.
- 5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, dans lequel l'électrode est une électrode dense ou une électrode poreuse, de préférence une électrode mésoporeuse.
- 10 14. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 13 pour la fabrication d'électrolytes en couche mince, dans des dispositifs électroniques, électriques ou électrotechniques, et de préférence dans des dispositifs sélectionnés dans le groupe formé par : les batteries, les condensateurs, les supercondensateurs, les capacités, les résistances, les inductances, les transistors.
- 15 15. Procédé de fabrication d'une batterie en couches minces, mettant en œuvre le procédé selon l'une des revendications 7 à 13 et comprenant les étapes de :
- 1- approvisionnement d'au moins deux substrats conducteurs, préalablement recouvert d'une couche d'un matériau pouvant servir comme anode et respectivement comme cathode (« couche d'anode » respectivement « couche de cathode »),
 - 2- approvisionnement d'une suspension colloïdale comprenant des agrégats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique, lesdits agrégats présentant un diamètre moyen compris entre 80 nm et 300 nm (de préférence entre 100 nm à 200 nm),
 - 3- Dépôt d'une couche inorganique poreuse par électrophorèse ou par dip-coating, à partir d'une suspension de particules agrégées de matériau inorganique obtenue à l'étape -2- sur la couche de cathode, respectivement d'anode obtenue à l'étape -1-,
 - 4- Séchage de la couche ainsi obtenue à l'étape -3-, de préférence sous un flux d'air,
 - 5- Empilement des couches de cathode et d'anode décalé latéralement,
 - 6- Traitement de l'empilement des couches d'anode et de cathode obtenues à l'étape -5- par compression mécanique et/ou traitement thermique de manière à juxtaposer les couches inorganiques poreuses présentes sur les couches d'anode et de cathode,
 - 7- Imprégnation de la structure obtenue à l'étape -6- par une phase porteuse d'ions de lithium conduisant à l'obtention d'une batterie.
- 20
- 25
- 30

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel la cathode est une électrode dense ou une électrode dense revêtue par ALD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique, ou une électrode poreuse,
- 5 ou une électrode poreuse revêtue par ALD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique, ou, de préférence, une électrode mésoporeuse, ou une électrode mésoporeuse revêtue par ALD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,
- 10 et/ou dans lequel l'anode est une électrode dense ou une électrode dense revêtue par ALD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique, ou une électrode poreuse
- 15 ou une électrode poreuse revêtue par ALD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique, ou, de préférence, une électrode mésoporeuse, ou une électrode mésoporeuse revêtue par ALD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique.
- 20
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 16, dans lequel après l'étape -7- :
- on dépose successivement, de manière alternée, sur la batterie :
 - 25
 - au moins une première couche de parylène et/ou polyimide sur ladite batterie,
 - au moins une deuxième couche composée d'une matière électriquement isolante par ALD (Atomic Layer Deposition) sur ladite première couche de parylène et/ou polyimide,
 - 30
 - et sur la succession alternée d'au moins une première et d'au moins une deuxième couche est déposée une couche permettant de protéger la batterie contre l'endommagement mécanique de la batterie, de préférence en silicone, en résine époxy ou en parylène, ou en polyimide formant ainsi, un système d'encapsulation de la
 - 35
 batterie,
 - on découpe selon deux plans de coupe, la batterie ainsi encapsulée pour mettre à nue sur chacun des plans de coupes des connexions anodiques et cathodiques de

la batterie, de sorte que le système d'encapsulation revêt quatre des six faces de ladite batterie, de préférence de manière continue,

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

- 5
 - une première couche électriquement conductrice, de préférence métallique, optionnelle, de préférence déposée par ALD,
 - une seconde couche à base de résine époxy chargée à l'argent, déposée sur la première couche électriquement conductrice, et
 - 10
 - une troisième couche à base de nickel, déposée sur la deuxième couche, et
 - une quatrième couche à base d'étain ou de cuivre, déposée sur la troisième couche.

- 15
 - 18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel les connexions anodiques et cathodiques se trouvent sur les côtés opposés de l'empilement.

- 20
 - 19. Dispositif électrochimique comprenant au moins une couche mince d'électrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, de préférence une batterie à ions de lithium ou un supercondensateur.

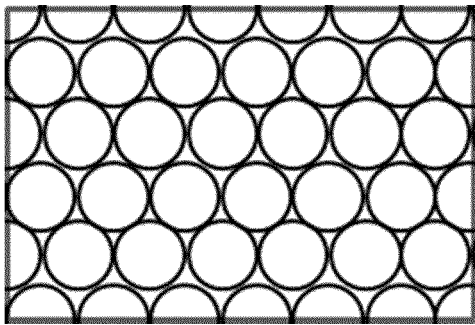


Figure 1(a)

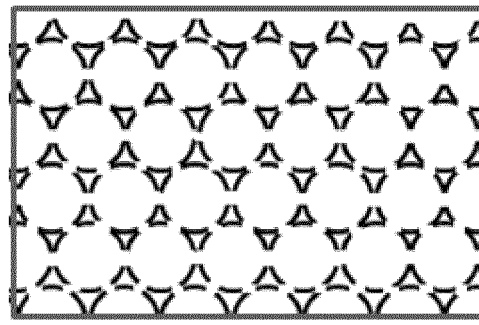


Figure 1(b)

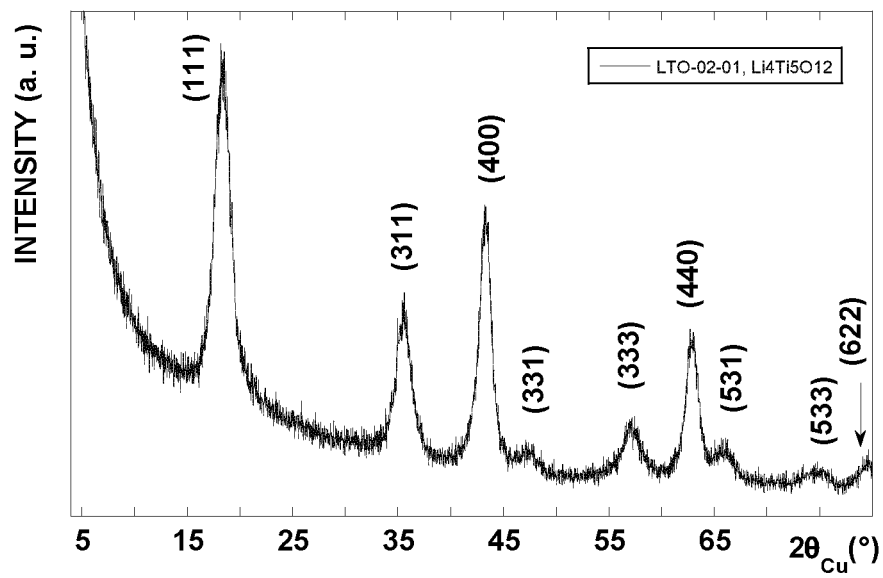


Figure 2(a)

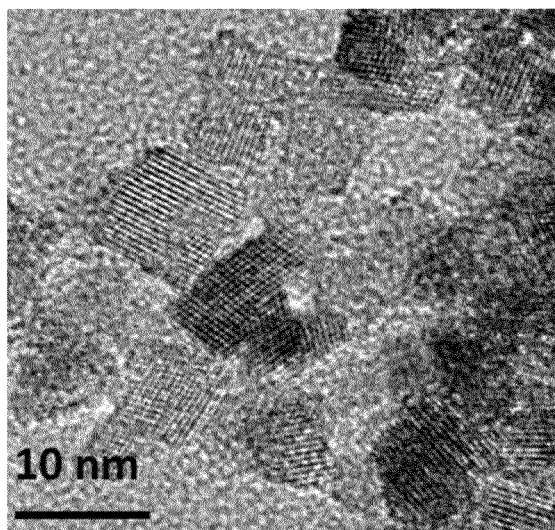


Figure 2(b)

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2004/214085 A1 (SHEEM KYOU-YOON [KR] ET
AL) 28 octobre 2004 (2004-10-28)

WO 2017/131676 A1 (QUANTUMSCAPE CORP [US])
3 août 2017 (2017-08-03)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT