

⑤④ ORGANE DE CONTACT D'UN DISPOSITIF ELECTRONIQUE OU ELECTROCHIMIQUE.

②② Date de dépôt : 24.12.18.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 26.06.20 Bulletin 20/26.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 09.12.22 Bulletin 22/49.

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 à conseil
d'administration*.

⑦④ Mandataire(s) : IXAS CONSEIL.



Description

Titre de l'invention : ORGANE DE CONTACT D'UN DISPOSITIF ELECTRONIQUE OU ELECTROCHIMIQUE

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte aux organes de contact électrique de dispositifs électroniques ou électrochimiques, plus particulièrement aux organes de contact électrique de batteries. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de ces organes de contact présentant une architecture nouvelle qui leur confère ainsi qu'aux dispositifs électroniques ou électrochimiques les comprenant une durée de vie améliorée. L'invention peut être mise en œuvre en particulier avec des batteries à ions de lithium.

Etat de la technique

[0002] On sait que certains types de dispositifs électroniques ou électrochimiques tels que les batteries sont très sensibles à l'humidité. Dans le cas des batteries à ions de lithium, qui représentent un exemple d'une batterie particulièrement sensible à l'humidité, le lithium réagit spontanément avec l'eau, formant de l'hydroxyde de lithium. La quantité de lithium ayant réagi avec l'eau n'est plus disponible pour le stockage d'énergie, ce qui diminue la capacité de la batterie par un vieillissement prématuré. De ce fait, le plus grand soin doit être apporté pendant la fabrication des batteries afin de rester dans des conditions parfaitement anhydres. De même, afin de garantir leur durée de vie calendaire, les batteries sont protégées de l'environnement externe par une encapsulation hermétique qui évite la perméation d'eau susceptible d'induire une nouvelle perte de capacité de la batterie.

[0003] La perméation de l'eau à travers cette structure d'encapsulation est un phénomène bien connu. L'étanchéité d'une encapsulation est habituellement exprimée en taux de transmission de la vapeur d'eau (appelé Water Vapor Transmission Rate et abrégé WVTR en anglais). Ce taux dépend des matériaux utilisés, de leur mode de fabrication et de leurs épaisseurs.

[0004] La qualité de l'encapsulation est d'une importance capitale pour les batteries à ions de lithium. Les techniques de déposition par ALD (Atomic Layer Déposition) sont connues pour être particulièrement bien adaptées pour recouvrir les surfaces des batteries de manière totalement étanche et conforme ; cela est décrit par exemple dans WO 2017/115032 (I-TEN). Ces techniques permettent de réaliser des films minces, sans défauts et parfaitement conformaux. Ces films assurent un excellent niveau de protection des batteries contre la perméation des molécules d'eau et d'oxygène, de sorte que seul à l'endroit où les contacts électriques traversent l'encapsulation la

perméation de ces molécules est encore possible : c'est cet endroit qui détermine le plus souvent la perte d'étanchéité de la batterie.

- [0005] Les films métallisés sont connus et très utilisés pour protéger durablement de l'humidité les batteries en sachet (appelées « pouch cells » en anglais). D'une manière générale, pour une épaisseur donnée de matériau, les métaux permettent de réaliser des films très étanches, plus étanches que ceux à base de céramiques et encore plus étanches que ceux à base de polymères qui sont généralement peu hermétiques au passage de molécules d'eau.
- [0006] De plus, le procédé de fabrication de tels organes de contact nécessite typiquement l'emploi de traitements thermiques élevés pouvant dégrader les dispositifs électroniques et/ou électrochimiques les comprenant. C'est notamment le cas de batteries à ions de lithium dotées d'électrodes et/ou d'électrolytes poreux imprégnés d'électrolytes à base de liquides ioniques.
- [0007] WO 2013/064 779 (I-TEN) décrit une batterie multicouches à ions de lithium dans laquelle les organes de contact électrique ont été ajoutés à l'endroit où les collecteurs de courant cathodiques, respectivement anodiques sont apparents, i.e. non revêtus d'électrolyte isolant. Ces organes de contact électrique servent à reprendre les connections électriques entre toutes les anodes d'un côté et toutes les cathodes de l'autre côté de la batterie. Ils relient électriquement les surfaces des anodes, respectivement des cathodes, entre-elles.
- [0008] Ces organes de contact électrique sont des revêtements présentant une conductivité métallique. Ils peuvent être réalisés sous forme d'une seule couche métallique, d'étain par exemple ou encore être constitués de multicouches, i.e. être constitués d'une première couche de polymère conducteur, tel qu'une résine chargée à l'argent, d'une seconde couche de nickel et d'une troisième couche d'étain. Dans ce complexe à trois couches, la couche de nickel protège la couche de polymère pendant les étapes d'assemblage par soudure, et la couche d'étain assure la soudabilité de l'interface de la batterie. Cependant, les couches de nickel et d'étain sont souvent poreuses et ne protègent pas totalement la batterie vis-à-vis de l'atmosphère. De plus, les particules d'argent contenues dans la couche de résine ne sont pas inertes dans les plages de tension de fonctionnement des batteries. Par ailleurs, un tel complexe tri-couche est plus cher à fabriquer.
- [0009] La présente invention vise à remédier au moins en partie à certains inconvénients de l'art antérieur évoqués ci-dessus.
- [0010] Elle vise en particulier à produire des organes de contact électrique plus performants à moindre coût, notamment des organes de contact électrique étanches présentant un très faible taux de transmission de la vapeur d'eau (appelé WVTR en anglais) afin d'améliorer la durée de vie des batteries.

[0011] Elle vise également à réaliser des organes de contact électrique dotés de faibles résistances internes. Elle vise également à réaliser des organes de contact électrique permettant l'assemblage de dispositifs électroniques ou électrochimiques, tels que des micro-batteries, par soudure sur des circuits électroniques. Elle vise en particulier à proposer un procédé, qui permet de fabriquer de manière simple, facile à mettre en œuvre, fiable et rapide des organes de contact électrique sans dégrader les performances des dispositifs électroniques ou électrochimiques les comprenant, et des dispositifs électroniques ou électrochimiques présentant une durée de vie très élevée. Elle vise en particulier à proposer un procédé qui diminue le risque de court-circuit, et qui permet notamment, de fabriquer un dispositif électrochimique, tel qu'une batterie présentant une faible autodécharge.

Objets de l'invention

[0012] Au moins un des objectifs ci-dessus est atteint par l'intermédiaire d'au moins l'un des objets selon l'invention tel que présenté ci-après. La présente invention propose comme premier objet un organe de contact pour un dispositif électronique ou électrochimique tel qu'une batterie, destiné à assurer le contact électrique avec un élément conducteur externe, ledit dispositif électronique ou électrochimique comprenant une surface de contact définissant une zone de connexion électrique, caractérisé en ce que l'organe de contact comprend une première couche, disposée sur au moins la zone de connexion électrique, cette première couche comprenant un matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence une résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel, chargé en particules électriquement conductrices et encore plus préférentiellement une résine polymérique chargée en graphite.

[0013] Avantageusement, les particules électriquement conductrices sont en titane, en nitrures ou en carbone, notamment sous forme de noir de carbone, de graphite ou encore de graphène.

[0014] Avantageusement, cet organe de contact, comprend une deuxième couche comprenant du cuivre métallique disposée sur la première couche de matériau chargé en particules électriquement conductrices.

[0015] Avantageusement, cet organe de contact, comprend une troisième couche comprenant de l'étain pur et/ou du zinc pur et/ou un alliage étain-métal dans lequel le métal est choisi parmi le zinc, le plomb, le palladium, l'or, le cuivre et un mélange de ceux-ci, disposée sur la deuxième couche.

[0016] Avantageusement, cet organe de contact, comprend une quatrième couche d'étain pur ou une quatrième couche d'un alliage comprenant de l'argent, du palladium et du cuivre, disposée sur la troisième couche.

[0017] Un autre objet de l'invention est un dispositif électronique ou électrochimique

comportant au moins un organe de contact selon l'invention, le dispositif électronique ou électrochimique étant de préférence choisi parmi un condensateur, une batterie et une batterie à ions de lithium.

[0018] Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'au moins un organe de contact d'un dispositif électronique ou électrochimique tel qu'une batterie comprenant :

[0019] a. l'approvisionnement d'un dispositif électronique ou électrochimique ledit dispositif électronique ou électrochimique comprenant une surface de contact définissant une zone de connexion électrique,

[0020] b. le dépôt sur au moins la zone de connexion électrique, de préférence sur au moins la surface de contact, d'une première couche de matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence ladite première couche étant formée de résine polymérique et/ou d'un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices.

[0021] Avantageusement, ce procédé comprend après l'étape b), lorsque ladite première couche est formée de résine polymérique et/ou d'un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices, une étape de séchage suivie d'une étape de polymérisation de ladite résine polymérique et/ou dudit matériau obtenu par un procédé sol-gel.

[0022] Avantageusement, ce procédé comprend après l'étape b) ou après l'étape de polymérisation, les étapes suivantes :

[0023] c. le dépôt, sur la première couche, de préférence par trempage, d'une encre comportant du cuivre sous forme de composés organocuivreux ou de particules, de préférence de nanoparticules de cuivre,

[0024] d. le traitement thermique d'au moins la deuxième couche déposée afin d'obtenir une couche de cuivre métallique exempte de composés organiques.

[0025] Avantageusement, ce procédé comprend après l'étape d), sur au moins la zone de connexion électrique du dispositif électronique ou électrochimique, revêtue de la première et de la deuxième couche, une étape e) de dépôt d'étain pur et/ou de zinc et/ou d'un alliage étain-métal dans lequel le métal est choisi parmi le zinc, le plomb, le palladium, l'or, le cuivre et un mélange de ceux-ci, étant entendu que, de préférence le dépôt d'étain pur et/ou de zinc est réalisé par électrodéposition et que, de préférence le dépôt dudit alliage étain-métal est réalisé par trempage dans un bain en fusion dudit alliage étain-métal.

[0026] Avantageusement, ce procédé comprend après l'étape e), sur au moins la zone de connexion électrique du dispositif électronique ou électrochimique, revêtue de la première, de la deuxième couche et de la troisième couche, une étape f) de dépôt d'une couche d'étain pur par électrodéposition ou d'une couche d'un alliage comprenant de

l'argent, du palladium et du cuivre.

[0027] Dans un autre mode de réalisation, la présente invention propose comme autre objet un organe de contact pour un dispositif électronique ou électrochimique tel qu'une batterie, destiné à assurer le contact électrique avec un élément conducteur externe, ledit dispositif électronique ou électrochimique comprenant une surface de contact définissant une zone de connexion électrique, caractérisé en ce que l'organe de contact comprend :

- [0028] – une première couche, disposée sur au moins la zone de connexion électrique, cette première couche comprenant un matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence une résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel, chargé en particules électriquement conductrices et encore plus préférentiellement une résine polymérique chargée en graphite,
- une seconde couche de polymère conducteur disposée sur la première couche, tel qu'une couche de résine époxy chargée à l'argent,
- une troisième couche de nickel disposée sur la seconde couche, et
- une quatrième couche d'étain disposée sur la troisième couche.

Description des figures

[0029] Certains aspects de l'invention et modes de réalisation de l'invention sont illustrés, en référence aux figures annexées, données uniquement à titre d'exemples non limitatifs, dans lesquels :

[0030] [Fig.1A], [Fig.1B], [Fig.1C] et [Fig.1D] représentent de manière schématique, un organe de contact disposé sur une zone de connexion électrique selon quatre variantes de l'invention.

[0031] [Fig.1A] illustre la structure interne de différents éléments constitutifs d'un organe de contact selon la première variante de l'invention.

[0032] [Fig.1B] illustre la structure interne de différents éléments constitutifs d'un organe de contact selon la deuxième variante de l'invention.

[0033] [Fig.1C] illustre la structure interne de différents éléments constitutifs d'un organe de contact selon la troisième variante de l'invention.

[0034] [Fig.1D] illustre la structure interne de différents éléments constitutifs d'un organe de contact selon la quatrième variante de l'invention.

[0035] [Fig.2] représente de manière schématique, une batterie faisant apparaître un élément central et deux organes de contact disposés aux deux extrémités de l'élément central.

[0036] [Fig.3] représente de manière schématique, une vue de face avec arrachement selon la ligne III-III d'une batterie, faisant apparaître la structure interne de l'élément central comprenant un assemblage de cellules élémentaires recouvert par un système

d'encapsulation et celle des organes de contact selon l'invention.

- [0037] [Fig.4] représente une vue en perspective éclatée de l'empilement des couches minces d'anode et de cathode, de manière à ce que ces couches soient décalées latéralement.
- [0038] [Fig.5A] représente une vue en sortie de l'anode montrant des zones de connexion électrique, i.e. les collecteurs de courant anodiques entourés sur leur périphérie par le système d'encapsulation.
- [0039] [Fig.5B] représente une vue en sortie de la cathode montrant des zones de connexion électrique, i.e. les collecteurs de courant cathodiques entourés sur leur périphérie par le système d'encapsulation.
- [0040] [Fig.6A], [Fig.6B], [Fig.6C] et [Fig.6D] représentent de manière schématique, une vue de face avec arrachement d'une batterie analogue à la [Fig.3].
- [0041] [Fig.6A] illustre la structure interne de différents éléments constitutifs d'un organe de contact selon la première variante de l'invention.
- [0042] [Fig.6B] illustre la structure interne de différents éléments constitutifs d'un organe de contact selon la deuxième variante de l'invention.
- [0043] [Fig.6C] illustre la structure interne de différents éléments constitutifs d'un organe de contact selon la troisième variante de l'invention.
- [0044] [Fig.6D] illustre la structure interne de différents éléments constitutifs d'un organe de contact selon la quatrième variante de l'invention.
- [0045] Liste des repères utilisés sur les figures :

[0046] [Tableaux1]

1 ^a	Batterie ^a	RS ^a	Région en saillie ^a
2 ^a	Cellule élémentaire ^a	RR ^a	Région en retrait ^a
10 ^a	Anode ^a	40 ^a	Organe de contact selon l'invention ^a
11 ^a	Couche d'un substrat conducteur ^a	41 ^a	Première couche de l'organe de contact 40 selon l'invention ^a
12 ^a	Couche d'un matériau actif d'anode ^a	42 ^a	Deuxième couche de l'organe de contact 40 selon la 2 ^{ème} , 3 ^{ème} ou 4 ^{ème} variante de l'invention ^a
13 ^a	Couche d'un matériau d'électrolyte ^a	43 ^a	Troisième couche de l'organe de contact 40 selon la 3 ^{ème} ou 4 ^{ème} variante de l'invention ^a
20 ^a	Cathode ^a	44 ^a	Quatrième couche de l'organe de contact 40 selon la 4 ^{ème} variante de l'invention ^a
21 ^a	Couche d'un substrat conducteur ^a	50 ^a	Zone de connexion électrique ^a
22 ^a	Couche d'un matériau actif de cathode ^a	51 ^a	Surface de contact ^a
23 ^a	Couche mince d'un matériau d'électrolyte ^a	III-III ^a	Axe ^a
30 ^a	Système d'encapsulation ^a	^a	^a

Description de l'invention

Définitions

[0047] Sauf mention contraire, le concept de « conductivité » utilisée ici se réfère à la conductivité électrique.

[0048] On entend par « encre » toute composition fluide pouvant être appliquée sur un support et donnant après traitement de solidification une couche solide et conductrice ; une encre peut notamment être une suspension ou une solution. Le traitement d'une encre permettant d'obtenir une couche conductrice peut notamment être un séchage, une polymérisation, un traitement thermique tel un frittage.

[0049] On entend par résine époxy, une résine comprenant au moins un polymère polyépoxyde.

Description détaillée de l'invention

[0050] Les organes de contact électrique **40** d'un dispositif électronique ou électrochimique tel qu'une batterie **1**, conformes à l'invention, sont disposés sur au moins une zone de connexion électrique **50** dudit dispositif électronique ou électrochimique, comme illustré en figures 1A, 1B, 1C et 1D. Les figures 1A, 1B, 1C et 1D illustrent la structure

interne de différents éléments constitutifs d'un organe de contact selon respectivement le premier, le deuxième, le troisième et/ou le quatrième mode de réalisation de l'invention où les différentes couches constituant l'organe de contact, outre leur rôle de conducteur électrique, ont chacune une fonction particulière.

- [0051] Les organes de contact décrits ci-après peuvent être réalisés sur des dispositifs électroniques ou électrochimiques, et ce, dans la mesure où cela est possible ou envisageable pour l'homme du métier. Ces organes de contact sont ajoutés aux dispositifs électroniques ou électrochimiques pour établir les contacts électriques nécessaires au bon fonctionnement desdits dispositifs. Ces organes de contacts sont avantageusement utilisables pour établir les contacts électriques nécessaires au bon fonctionnement de batteries comprenant des électrodes denses ou poreuses imprégnées d'un électrolyte liquide ainsi que de batteries comprenant des électrolytes solides.
- [0052] On va maintenant décrire la structure des organes de contact **40** d'un dispositif électronique ou électrochimique selon les quatre modes de réalisation de l'invention, notamment à titre d'exemple non limitatif, la structure des organes de contact **40** selon l'invention d'une batterie **1** telle qu'une batterie à ions de lithium.
- [0053] Les batteries **1** présentent une structure centrale sur laquelle on peut déposer un système d'encapsulation **30** et des organes de contact selon l'invention **40** (cf. [Fig.2]). La [Fig.3], est une vue de face avec arrachement d'une batterie **1** faisant apparaître la structure interne de l'élément central comprenant un assemblage de cellules élémentaires **2** recouvert par un système d'encapsulation **30** et celle des organes de contact **40** selon l'invention. Chaque cellule élémentaire comprend une anode **10** et une cathode **20**, chacune étant constituée d'un empilement de couches minces. L'anode comprend successivement une couche mince d'un matériau d'électrolyte **13**, une couche mince d'un matériau actif d'anode **12** tel que du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, une couche mince métallique **11** (par exemple en inox), une couche mince d'un matériau actif d'anode **12** tel que du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, et une couche mince d'un matériau d'électrolyte **13**. La cathode **20** comprend successivement une couche mince d'un matériau d'électrolyte **23**, une couche mince d'un matériau actif de cathode **22** tel que du LiMn_2O_4 , une couche mince métallique **21** (par exemple en inox), une couche mince d'un matériau actif de cathode **22** tel que du LiMn_2O_4) et une couche mince d'un matériau d'électrolyte **23**, étant entendu que la batterie comprend une succession alternée d'au moins une anode **10** et d'au moins une cathode **20** dont deux feuilles adjacentes définissent au moins une région en saillie **RS**, destinée à former une zone de connexion accessible et au moins une région en retrait **RR**, destinée à former une zone de recouvrement, i.e. zone recouverte par le système d'encapsulation **30**, comme cela est illustré en [Fig.4].
- [0054] Après l'étape d'empilement des couches minces constituant les cellules élémentaires **2** (cf. [Fig.4]), l'empilement peut être encapsulé dans un système d'encapsulation **30**

permettant d'assurer la protection de la batterie vis-à-vis de l'atmosphère. La qualité de l'encapsulation est d'une importance capitale pour les batteries aux ions de lithium. Le système d'encapsulation **30** est stable chimiquement, résiste à une température élevée, offre une protection contre l'humidité et est imperméable à l'atmosphère pour jouer sa fonction de couche barrière. Il peut être constitué de plusieurs couches non représentées, déposées successivement sur l'empilement, notamment sur les parties de l'objet nécessitant d'être protégées. Ce système d'encapsulation permet une isolation électrique et une étanchéité des composants électroniques ou batteries tout en assurant la possibilité de pouvoir ultérieurement les connecter électriquement entre eux/elles et/ou avec des points de connexion externes.

[0055] Comme cela est illustré sur les figures 5A et 5B, avant de déposer les organes de contact **40**, l'empilement enrobé par le système d'encapsulation **30** est découpé suivant des plans de coupe permettant d'obtenir une batterie unitaire, avec la mise à nue sur chacun des plans de coupe des connexions (+) et (-) de la batterie, notamment dans les régions en saillie, de sorte que le système d'encapsulation revêt quatre des six faces de ladite batterie, de préférence de manière continue, afin que le système puisse être assemblé sans soudure, les deux autres faces de la batterie étant revêtues ultérieurement par les organes de contact **40**. Avantageusement, la batterie comprend des organes de contact **40** au niveau où les collecteurs de courant cathodique, respectivement anodique, sont apparents. De préférence, les zones de connexion électrique anodique **50** et les zones de connexion électrique cathodique **50** se trouvent sur les côtés opposés de l'empilement (cf. figures 5A et 5B). Sur et, de préférence, autour de ces zones de connexion électrique sont déposés les organes de contact **40** selon l'invention.

[0056] Nous décrivons maintenant, en relation avec la [Fig.1A], la [Fig.1B], la [Fig.1C], la [Fig.1D], la [Fig.6A], la [Fig.6B], la [Fig.6C] et la [Fig.6D], cinq modes de réalisation des organes de contact selon l'invention.

[0057] Organes de contact électrique selon le premier mode de réalisation de l'invention

[0058] Les organes de contact électrique **40** d'un dispositif électronique ou électrochimique tel qu'une batterie **1**, conformes à l'invention, comprennent une première couche **41**, qui comprend un matériau chargé en particules électriquement conductrices. Ce matériau est avantageusement inerte vis-à-vis des réactions électrochimiques se déroulant dans ledit dispositif électronique ou électrochimique. Pour un dispositif électrochimique, ce matériau est avantageusement inerte aux potentiels de fonctionnement des électrodes dudit dispositif. Ce matériau est, de préférence, une résine polymérique (préférentiellement une résine époxy) et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices et avantageusement inertes vis-à-vis des réactions électrochimiques se déroulant dans ledit dispositif. Ce matériau est

déposé sur au moins une zone de connexion électrique **50** du dispositif électronique ou électrochimique comme illustré en [Fig.1A].

- [0059] Dans le cas où le dispositif est un dispositif électrochimique, on choisit pour les matériaux intervenant dans la composition ou structure de l'organe de contact électrique selon l'invention, avantageusement des matériaux qui sont inertes vis-à-vis des réactions électrochimiques se déroulant dans ledit dispositif.
- [0060] Les particules électriquement conductrices et inertes vis-à-vis des réactions électrochimiques se déroulant dans ledit dispositif électronique ou électrochimique sont, de préférence, en carbone, notamment sous forme de noir de carbone, de graphite ou encore de graphène, ou en titane, ou en nitrures. Afin de minimiser les résistances de contact, la teneur en carbone dans les suspensions ou encres employées pour élaborer cette première couche est de préférence supérieure à 15% en masse.
- [0061] La résine polymérique peut être une résine epoxy. La résine polymérique peut être, avantageusement, un polyépoxyde obtenu à partir d'au moins un matériau précurseur polymérisable, de préférence un polyépoxyde obtenu à partir d'au moins un matériau précurseur photopolymérisable. Avantageusement, lorsque la résine polymérique est une résine époxy, la teneur en carbone dans les suspensions ou encres employées est supérieure à 15% en masse de noir de carbone.
- [0062] Le matériau obtenu par un procédé sol-gel peut être de la silice.
- [0063] La résine polymérique (préférentiellement une résine époxy) et/ou le matériau obtenu par un procédé sol-gel doit aussi être compatible avec les techniques employées pour réaliser les dispositifs électroniques ou électrochimiques, tels que des traitements thermiques. A titre d'exemple, dans le cas des batteries à ions de lithium, la résine polymérique (préférentiellement une résine époxy) et/ou le matériau obtenu par un procédé sol-gel doit être compatible chimiquement avec le lithium et compatible avec les étapes de fabrication d'une telle batterie afin d'éviter toute dégradation de ses propriétés. La résine polymérique (préférentiellement une résine époxy) et/ou le matériau obtenu par un procédé sol-gel doit être un élément stable tant d'un point de vue chimique que thermique.
- [0064] Le carbone peut être introduit, dans la résine polymérique et/ou le matériau obtenu par un procédé sol-gel, sous forme de nanoparticules et/ou sous toute autre forme.
- [0065] La couche **41** de matériau chargé en particules électriquement conductrices et avantageusement inertes vis-à-vis des réactions électrochimiques se déroulant dans ledit dispositif électronique ou électrochimique, tel qu'une batterie **1**, est conductrice. Avantageusement elle est souple, de manière à pouvoir absorber les éventuelles déformations que subit le dispositif électronique ou électrochimique tel qu'une batterie **1**, notamment lorsqu'il est soudé sur un circuit électronique. Grâce à sa souplesse cette couche ne risque pas de rompre au niveau des interfaces en cas de sollicitation

mécanique.

- [0066] En outre, lorsque le dispositif est un dispositif électrochimique comportant des matériaux à insertion, ces derniers, même s'ils sont considérés comme dimensionnellement stables, se déforment toujours un peu en fonction de leur taux d'insertion. Ceci est notamment le cas pour les batteries **1** à ions de lithium comportant des matériaux à insertion de lithium. Ainsi, la couche **41** de matériau chargé en particules électriquement conductrices fiabilise les contacts électriques en absorbant les déformations, notamment pendant les étapes d'insertion et de désinsertion des matériaux d'électrode. Les particules, électriquement conductrices à base de carbone, notamment le graphite présent dans la couche de matériau chargé en particules électriquement conductrices, assurent la bonne conduction au niveau des contacts électriques sans dégrader les performances du dispositif, contrairement aux résines époxy chargées à l'argent de l'art antérieur qui ne sont pas déformables.
- [0067] Par ailleurs, le carbone, notamment sous forme de noir de carbone ou de graphite est moins cher que l'argent ou que d'autres métaux nobles, et le remplacement de ces derniers par du carbone, notamment sous forme de noir de carbone ou de graphite, présente un avantage économique.
- [0068] La couche de matériau chargé en en particules électriquement conductrices, de préférence de résine polymérique chargée en carbone, présente avantageusement une épaisseur comprise entre 5 μm et 50 μm . Avantageusement, cette première couche **41** présente une épaisseur inférieure à 50 μm de manière à minimiser sa résistivité : plus cette première couche **41** est fine moins elle est résistive. Avantageusement, cette première couche **41** présente une épaisseur minimale de 5 μm ; ceci permet d'une part d'assurer un bon contact électrique entre toutes les couches d'électrodes du dispositif électronique ou électrochimique, tel qu'une batterie, et permet d'autre part de combler les défauts d'alignement et de positionnement pouvant exister entre les électrodes.
- [0069] A titre d'exemple, lorsque les anodes sont à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, la résine polymérique et/ou le matériau obtenu par un procédé sol-gel est préférentiellement chargé en carbone ; le carbone est inerte aux potentiels de fonctionnement des anodes à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ce carbone peut être du noir de carbone, du graphite ou encore du graphène. Le carbone peut être introduit, dans la résine polymérique et/ou le matériau obtenu par un procédé sol-gel, sous forme de nanoparticules et/ou sous toute autre forme.
- [0070] Le procédé permettant d'obtenir un tel organe de contact électrique **40**, conforme au premier mode de réalisation de l'invention, comprend tout d'abord :
- [0071] a. l'approvisionnement d'un dispositif électronique ou électrochimique, ledit dispositif comprenant une surface de contact **51** définissant une zone de connexion électrique **50**,
- b. le dépôt, par tout moyen approprié, d'une première couche **41** de matériau

chargé en particules électriquement conductrices, de préférence d'une résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices, sur au moins ladite zone de connexion électrique **50**, de préférence sur au moins la surface de contact **51**, sachant que de préférence ce dépôt déborde légèrement sur les extrémités de la surface de contact, de manière à venir recouvrir complètement la zone de connexion électrique **50**, de préférence la surface de contact **51** et garantissant ainsi une protection optimale du dispositif tel qu'une batterie, comme cela est illustré en figure 6 A, à titre d'exemple.

- [0072] La couche **41** de matériau chargé en en particules électriquement conductrices, de préférence de matériau chargé en graphite, de préférence de résine polymérique chargée en graphite, peut être déposée par tout moyen approprié, notamment par trempage. Cette couche **41** est, de préférence, séchée et, lorsque le matériau chargé en particules électriquement conductrices est une résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel, cette couche est avantageusement polymérisée avant tout autre dépôt ultérieur.
- [0073] Organes de contact électrique selon le deuxième mode de réalisation de l'invention
- [0074] Dans ce deuxième mode de réalisation, la première couche est déposée comme indiqué précédemment dans le premier mode de réalisation, et dans le même but.
- [0075] Avantageusement, les organes de contact électrique **40** d'un dispositif électronique ou électrochimique comprennent une deuxième couche **42** qui comprend du cuivre métallique déposée sur la première couche **41**. Ladite première couche **41** comprend typiquement un matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence de résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices (cf. figures 1B et 6 B).
- [0076] Cette deuxième couche **42** remplit deux fonctions : d'une part, elle assure l'étanchéité de la structure, i.e. empêche la migration de l'eau à l'intérieur du dispositif, et, d'autre part, elle protège ladite première couche **41** de l'atmosphère, notamment de l'air et de l'humidité. Ainsi, cette deuxième couche **42** évite la dégradation de la structure et améliore la durée de vie du dispositif électronique ou électrochimique. De plus, lorsque le dispositif électronique ou électrochimique est intégré dans une puce électronique, plus connue sous l'expression de « circuit intégré », la deuxième couche **42** comprenant du cuivre métallique facilite les connexions entre les différents composants du circuit intégré, et facilite *in fine* sa mise en œuvre.
- [0077] Le procédé permettant d'obtenir de tels organes de contact électrique **40**, conforme à l'invention, comprend tout d'abord :
- [0078] a. l'approvisionnement d'un dispositif électronique ou électrochimique, ledit dispositif comprenant une surface de contact **51** définissant une zone de

- connexion électrique **50**,
- b. le dépôt, par tout moyen approprié, d'une première couche **41** de matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence d'une résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices, sur au moins ladite zone de connexion électrique **50**, de préférence sur au moins la surface de contact **51**, sachant que de préférence ce dépôt déborde légèrement sur les extrémités de la surface de contact, de manière à venir recouvrir complètement la zone de connexion électrique **50**, de préférence la surface de contact **51** et garantissant ainsi une protection optimale du dispositif (cf. figures 5A et 5B),
 - c. le dépôt par tout moyen approprié, sur ladite première couche **41**, de préférence par trempage, d'une encre comportant du cuivre sous forme de composés organo-cuivreux ou de particules, de préférence de nanoparticules de cuivre, et
 - d. le traitement thermique d'au moins la deuxième couche déposée afin d'obtenir une couche de cuivre métallique conductrice **42** exempte de composés organiques.
- [0079] La couche de cuivre métallique **42** présente avantageusement une épaisseur comprise entre 1 μm et 20 μm . Une épaisseur de 1 μm est suffisante pour assurer l'étanchéité du dispositif électronique ou électrochimique tel qu'une batterie **1**.
- [0080] Le dépôt, sur la première couche **41**, d'une encre comportant du cuivre sous forme de composés organo-cuivreux ou de particules de cuivre, de préférence de nanoparticules de cuivre, peut être effectué par tout moyen approprié, de préférence par trempage.
- [0081] La couche de cuivre **42** peut notamment être déposée par voie électrochimique, cependant cette technique nécessite de tremper la zone de connexion électrique recouverte d'un matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence recouverte de résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé dans un bain aqueux. Ce contact électrique n'étant pas parfaitement étanche, il est préférable de ne pas utiliser de telles techniques pour ne pas dégrader les performances du dispositif électronique ou électrochimique, i.e. de la batterie.
- [0082] Pour la réalisation d'une couche de cuivre métallique **42**, on préfère les techniques de dépôt à base d'encre organiques, i.e. des solutions comprenant des composés organo-cuivreux ou des suspensions comprenant des particules de cuivre, de préférence des nanoparticules de cuivre dispersées dans un solvant organique.
- [0083] Les encres organiques employées, comportant du cuivre sous forme de composés organo-cuivreux ou des particules de cuivre, de préférence des nanoparticules de cuivre, peuvent être des encres identiques à celles utilisées en impression de pistes conductrices sur des supports polymériques ou utilisées en électronique imprimée,

telles que les encres contenant des nanoparticules de cuivre fonctionnalisées, par exemple par de la polyvinylpyrrolidone (PVP). Avantageusement, lorsque l'encre comprend des particules de cuivre, de préférence des nanoparticules de cuivre, ces dernières représentent entre 10% et 85% massique de l'encre. Le taux de dilution des particules de cuivre dans l'encre va moduler la viscosité de la suspension, ce qui permettra d'ajuster l'épaisseur du dépôt de la deuxième couche. Les solvants utilisés pour formuler cette encre peuvent être organiques, notamment de l'éthylène glycol. Le diamètre moyen des particules de cuivre est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, de préférence compris entre 30 nm et 40 nm.

- [0084] L'étape dite de traitement thermique est un frittage : il vise à augmenter la densité d'au moins la deuxième couche déposée comportant des nanoparticules de cuivre. Elle peut être réalisée par la technique de frittage flash (connue sous l'expression anglaise « Flash Light Sintering »), notamment par frittage sous une lampe au Xénon, pulsée.
- [0085] Cette couche **42** comporte cependant des matériaux organiques isolants qui doivent être éliminés par traitement thermique. Le traitement thermique conduit à la décomposition des composés organiques des suspensions ou encres qui partent dans la phase vapeur, pour ne laisser plus qu'un dépôt de cuivre métallique. De la même manière, lorsque la suspension ou l'encre contient des nanoparticules de cuivre, ces traitements thermiques vont également permettre au fur et mesure de l'élimination des solvants organiques de relier les nanoparticules entre elles, de les fritter à basse température, et de densifier le dépôt jusqu'à l'obtention d'une couche de cuivre métallique, dense et conductrice électrique.
- [0086] Ces techniques permettent d'obtenir des films de cuivre pur à relativement basse température et dont la compacité varie en fonction des conditions de durées et de température de frittage.
- [0087] Avantageusement, les couches déposées sont densifiées, afin de minimiser la présence de cavités, pores, fissures et autres défauts de compacité. Cette étape de densification peut être réalisée par traitement thermique et/ou par irradiation sous une lampe à Xénon. La température optimale dépend fortement de la composition chimique des suspensions, encres, résines et poudres déposées. Avantageusement, le frittage est effectué à une température ne dépassant pas 300°C. Dans certains modes de réalisation, elle ne dépasse pas 200°C.
- [0088] Par ailleurs, l'inventeur a constaté que plus la taille des particules de cuivre déposées diminue, plus la température du traitement thermique peut être diminuée. Il est ainsi possible de réaliser des dépôts en couches minces avec un taux de porosité inférieur à 5% voire inférieur à 2%, sans avoir recours à des températures et/ou une durée de traitement thermiques importants. Lorsque les suspensions ou encres employées contiennent des nanoparticules de cuivre, ceci permet de réduire les températures et

durées de frittage qui se situent de l'ordre de 200-300°C pour l'obtention d'une couche quasi totalement densifiée, i.e. une couche possédant un taux de porosité inférieur ou égal à 5%.

- [0089] Pour des tailles de particules telles que celles utilisées dans le procédé selon l'invention, à savoir de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, de préférence comprises entre 30 nm et 40 nm, c'est l'augmentation de l'énergie de surface qui devient la principale force motrice de la densification par traitement thermique ; cela se traduit par le fait que lorsque la taille des particules diminue la densification thermique débute à une température significativement plus faible. La présence d'agglomérats et de cavités inter-agglomérats influence également la densification, aussi il est important que les suspensions ou encres soient stables, de préférence contiennent des stabilisants permettant d'éviter les phénomènes d'agglomération.
- [0090] Selon l'invention, on densifie au moins une des couches déposées, et de préférence toutes les couches déposées. Très avantageusement, lorsque la deuxième couche **42** comporte des nanoparticules de cuivre, l'étape de densification est effectuée après le dépôt de cette deuxième couche (avant le dépôt d'une couche nouvelle), par frittage, de préférence par irradiation avec des lampes UV, afin d'obtenir une couche de cuivre métallique de bonne qualité, dotée d'une faible résistance interne, ainsi qu'une bonne liaison entre les première et deuxième couches.
- [0091] Outre le fait d'être électriquement très conductrice, la couche de cuivre métallique crée une surface d'accroche propice au dépôt d'autres couches par immersion dans un bain de métal ou d'alliage fondu, et ce même si la couche de cuivre métallique n'est pas consolidée à 100%. En effet, les alliages à base de d'étain et/ou de zinc mouillent bien les surfaces en cuivre.
- [0092] Organes de contact électrique selon le troisième mode de réalisation de l'invention
- [0093] Dans un troisième mode de réalisation, les organes de contact électrique d'un dispositif électronique ou électrochimique conformes à l'invention, comprennent :
- [0094] – une première couche **41** de matériau chargé en particules électriquement conductrices , de préférence d'une résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices , et encore plus préférentiellement de résine époxy chargée en particules électriquement conductrices, déposée sur au moins une zone de connexion électrique du dispositif électronique ou électrochimique, de préférence sur au moins une surface de contact définissant ladite zone de connexion électrique, de manière à venir recouvrir complètement la zone de connexion électrique, de préférence la surface de contact et garantissant ainsi une protection optimale du dispositif,
- une deuxième couche **42** comprenant du cuivre métallique, déposée sur la

première couche de matériau chargé en particules électriquement conductrices,

- une troisième couche **43** comprenant de l'étain pur et/ou du zinc pur et/ou un alliage étain-métal dans lequel le métal est choisi parmi le zinc, le plomb, le palladium, l'or, le cuivre et un mélange de ceux-ci, ladite troisième couche étant déposée sur ladite deuxième couche (cf. figures 1 C et 6 C).

[0095] Dans ce troisième mode de réalisation, les première et deuxième couches sont déposées comme indiqué précédemment dans le deuxième mode de réalisation, et dans le même but. La troisième couche **43** comprend de l'étain pur et/ou du zinc pur et/ou un alliage étain-métal dans lequel le métal est choisi parmi le zinc, le plomb, le palladium, l'or, le cuivre et un mélange de ceux-ci. Ledit alliage étain - métal est déposé par tout moyen approprié sur ladite deuxième couche, de préférence par trempage dans un bain de l'alliage en fusion. Les bonnes propriétés de mouillages de ces métaux et alliages en fusion sur le cuivre permettent d'assurer le parfait comblement de tous les défauts et assure ce faible WVTR. Par ailleurs, la composition chimique de l'alliage déposée par immersion dans le bain fondu est définie de manière que la température de fusion de l'alliage soit la plus faible possible mais toujours supérieure à 250°C pour garantir la compatibilité et l'intégrité de cette couche métallique de protection pendant les étapes ultérieures de soudure-refusion, appelées solder-reflow en anglais.

[0096] Les couches obtenues par immersion dans un bain de métal en fusion sont réputées être totalement denses, métalliques et totalement étanches vis-à-vis de la perméation aux molécules d'eau. Aussi, cette troisième couche métallique **43** permet d'assurer la totale étanchéité de la batterie. Les potentiels défauts présents dans la couche en cuivre métallique sont alors colmatés par la réalisation de cette troisième couche par immersion dans le bain de métal fondu, par galvanisation ou par étamage (connu en anglais sous l'expression tinning ou hot dip tinning).

[0097] Cette troisième couche **43** assure l'étanchéité du dispositif ainsi que sa soudabilité.

[0098] Ce procédé présente de nombreux avantages. Ladite troisième couche est déposée par un procédé simple, rapide et facile à mettre en œuvre. Il n'est plus nécessaire d'utiliser des procédés tels que le dépôt de couches atomiques (ALD) ou des procédés de dépôt sous vide pour obtenir une bonne étanchéité des organes de contact électrique et de la structure du dispositif.

[0099] De préférence, la troisième couche **43** comprend des alliages à bas point de fusion. Idéalement ces alliages sont conçus pour avoir une température de fusion comprise en 280 et 320°C afin de ne pas altérer la batterie et rester solide pendant les étapes d'assemblage par refusion ; la soudure par refusion des composants électroniques s'effectuant à 260°C. A titre d'exemple, des alliages Sn/Zn sont préférés, dans lesquels

la teneur en Zn se situerait aux alentours de 40% +/-10% massique, ce qui permet d'obtenir un point de fusion avoisinant les 300°C, soit un point de fusion supérieur à celui de l'étain pur utilisé pour les assemblages par refusion (232°C).

[0100] Par ailleurs, l'alliage étain - métal (tel que l'alliage étain – zinc) mouille et recouvre parfaitement le cuivre présent dans la deuxième couche. Après refroidissement, cette troisième couche est dense, i.e. exempte de pores.

[0101] Organes de contact électrique selon le quatrième mode de réalisation de l'invention

[0102] Dans un quatrième mode de réalisation, les organes de contact électrique d'un dispositif électronique ou électrochimique tel qu'une batterie, conformes à l'invention, comprennent :

- [0103] – une première couche **41** de matériau chargé en particules électriquement conductrices et inertes vis-à-vis des réactions électrochimiques se déroulant dans la batterie, de préférence d'une résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices et inertes vis-à-vis des réactions électrochimiques se déroulant dans la batterie, et encore plus préférentiellement de résine époxy chargée en particules électriquement conductrices et inertes vis-à-vis des réactions électrochimiques se déroulant dans la batterie, déposée sur au moins une zone de connexion électrique du dispositif électronique ou électrochimique, de préférence sur au moins une surface de contact définissant ladite zone de connexion électrique, de manière à venir recouvrir complètement la zone de connexion électrique, de préférence la surface de contact et garantissant ainsi une protection optimale du dispositif,
- une deuxième couche **42** comprenant du cuivre métallique déposée sur la première couche,
- une troisième couche **43** comprenant de l'étain pur et/ou du zinc pur et/ou un alliage étain-métal dans lequel le métal est choisi parmi le zinc, le plomb, le palladium, l'or, le cuivre et un mélange de ceux-ci, déposée sur la deuxième couche, et
- une quatrième couche **44** d'étain pur ou une quatrième couche d'un alliage comprenant, de préférence contenant de l'argent, du palladium et du cuivre, déposée sur la troisième couche (cf. figures 1 D et 6 D).

[0104] Dans ce quatrième mode de réalisation, les première, deuxième et troisième couches sont déposées comme indiqué précédemment dans le premier, le second et le troisième mode de réalisation et dans le même but. La quatrième couche **44** d'étain pur ou la quatrième couche d'un alliage comprenant, de préférence contenant de l'argent, du palladium et du cuivre, est déposée, par tout moyen approprié, sur la troisième couche.

[0105] De préférence, les métaux purs comme l'étain sont déposés par électrodéposition.

- [0106] Cette quatrième couche garantit la qualité de la connectique des organes de contact électrique par un procédé simple, rapide et facile à mettre en œuvre, réduit les résistances de contact tout en conférant une bonne soudabilité des organes de contact électrique. En fonction de la composition chimique de cette quatrième couche, cette dernière assure, avantageusement, la faible oxydation des contacts.
- [0107] Ces 3^{ème} et 4^{ème} couches confèrent aux organes de contact électrique une durée de vie très élevée. Lorsque la quatrième couche comprend un alliage comprenant, de préférence contenant de l'argent, du palladium et du cuivre, cet alliage ne s'oxyde pas contrairement à l'étain, et confère ainsi aux organes de contact électrique, de meilleures performances dans le temps.
- [0108] Le dispositif électronique ou électrochimique comprenant au moins un tel organe de contact présente une durée de vie très élevée.
- [0109] Organes de contact électrique selon un cinquième mode de réalisation de l'invention
- [0110] Dans ce cinquième mode de réalisation, la première couche est déposée comme indiqué précédemment dans le premier mode de réalisation, et dans le même but.
- [0111] Avantageusement et dans ce cinquième mode de réalisation, les organes de contact électrique **40** d'un dispositif électronique ou électrochimique sont constitués de multicouches i.e. sont constitués d'une première couche **41**, d'une seconde couche de polymère conducteur disposée sur la première couche, tel qu'une résine époxy chargée à l'argent, d'une troisième couche de nickel disposée sur la seconde couche et d'une quatrième couche d'étain disposée sur la troisième couche.
- [0112] Ladite première couche **41** comprend typiquement un matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence de résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices. Cette première couche permet d'éviter l'insertion du lithium dans la seconde couche de polymère conducteur, tel qu'une résine chargée à l'argent.
- [0113] La deuxième de polymère conducteur, de préférence en résine époxy chargée en argent, permet de procurer de la « souplesse » à la connectique sans rompre le contact électrique lorsque le circuit électrique est soumis à des contraintes thermiques et/ou vibratoires. La couche de nickel protège la couche de polymère pendant les étapes d'assemblage par soudure, et la couche d'étain assure la soudabilité de l'interface de la batterie.

Exemples

- [0114] Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre de la manière suivante, dans le cadre de la fabrication d'une batterie, notamment de ses organes de contact.
- [0115] Exemple 1 : Fabrication d'une batterie **1** utilisant des organes de contact électrique **40** selon l'invention

[0116] a. Réalisation d'une anode à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

[0117] On a préparé des nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme matériau d'anode par broyage de manière à obtenir une taille de particules inférieure à 100 nm. Les nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ont ensuite été dispersées dans de l'éthanol absolu à 10g/l avec quelques ppm d'acide citrique afin d'obtenir une suspension de nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

[0118] Les électrodes négatives ont été préparées par dépôt électrophorétique des nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ contenues dans la suspension préalablement préparée, sur des feuilards en acier inoxydables. Le film de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (environ 1 micron) a été déposé sur les deux faces du substrat. Ces films ont ensuite été traités thermiquement à 600°C pendant 1h afin de souder les nanoparticules entre elles, d'améliorer l'adhérence au substrat et de parfaire la recristallisation du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

[0119] b. Réalisation d'une cathode à base de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$

[0120] On a préparé des nanoparticules cristallines de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ avec $x=y=0.05$, comme matériau de cathode, par broyage de manière à obtenir des tailles de particules inférieures à 100 nm. Les nanoparticules de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ont ensuite été dispersées dans de l'éthanol absolu à 25g/l afin d'obtenir une suspension de nanoparticules de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$. Cette suspension a ensuite été diluée dans l'acétone jusqu'à une concentration de 5 g/l.

[0121] Les électrodes positives ont été préparées par dépôt électrophorétique des nanoparticules de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ avec $x=y=0.05$ contenues dans la suspension préalablement préparée, sur des feuilards en acier inoxydables. Le film mince de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (environ 1 micron) a été déposé sur les deux faces du substrat. Ces films ont ensuite été traités thermiquement à 600°C pendant 1h afin de souder les nanoparticules entre elles, d'améliorer l'adhérence au substrat et de parfaire la recristallisation du $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$.

[0122] c. Réalisation sur les couches d'anode et de cathode précédemment élaborées d'une couche poreuse à partir d'une suspension de nanoparticules de Li_3PO_4

[0123] La suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 a été élaborée à partir des deux solutions présentées ci-dessous.

[0124] 45,76 g de CH_3COOLi , $2\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 448 ml d'eau, puis 224 ml d'éthanol ont été ajoutés sous vive agitation au milieu afin d'obtenir une solution A.

[0125] 16,24 g de H_3PO_4 (85 wt% dans l'eau) ont été dilués dans 422,4 ml d'eau, puis 182,4 ml d'éthanol ont été ajoutés à cette solution afin d'obtenir une seconde solution appelée ci-après solution B.

[0126] La solution B a ensuite été ajoutée, sous vive agitation, à la solution A.

[0127] La solution obtenue, parfaitement limpide après disparition des bulles formées au cours du mélange, a été ajoutée à 4,8 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.

- [0128] 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 g. Ensuite on a ajouté 1,2 l d'eau pour remettre le précipité en suspension (utilisation d'une sonotrode, agitation magnétique). Deux lavages supplémentaires de ce type ont ensuite été effectués à l'éthanol. Sous vive agitation, on a ajouté 15 ml d'une solution de Bis[2-(methacryloyloxy)ethyl]phosphate à 1 g/ml à la suspension colloïdale dans l'éthanol 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 10 minutes à 6000 g. Le culot a ensuite été redispersé dans 1,2 l d'éthanol puis centrifugé 10 mins à 6000 g. Les culots obtenus sont redispersés dans 900 ml d'éthanol afin d'obtenir une suspension à 15 g/l apte à la réalisation d'un dépôt électrophorétique.
- [0129] Des agglomérats d'environ 200 nm constitués de particules primaires de Li_3PO_4 de 10 nm ont ainsi été obtenus en suspension dans l'éthanol.
- [0130] 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'environ 2 μm . La couche a ensuite été séchée à l'air à 120°C puis un traitement de calcination à 350°C pendant 120 minutes a été effectué sur cette couche préalablement séchée afin d'éliminer toute trace de résidus organiques.
- [0131] Plusieurs anodes, respectivement cathodes, en couches minces ont été réalisées selon le procédé décrit ci-dessus.
- [0132] d. Réalisation d'une batterie comprenant plusieurs cellules électrochimiques
- [0133] Plusieurs anodes, respectivement cathodes, en couches minces, ont été réalisées selon l'exemple a), respectivement l'exemple b). Ces électrodes ont été recouvertes d'une couche d'électrolyte à partir d'une suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 comme indiqué ci-dessus.
- [0134] Après avoir déposé 2 μm de Li_3PO_4 poreux sur chacune des électrodes (LiMn_2O_4 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 comprenant une succession alternée de cathode et d'anode en couches minces recouvertes d'une couche poreuse et dont les films de Li_3PO_4 étaient en contact, a ensuite été pressé à chaud sous vide.
- [0135] Pour ce faire, l'empilement a été placé sous une pression de 5 MPa puis séché sous vide pendant 30 minutes à 10^{-3} bar. Les plateaux de la presse ont ensuite été chauffés à 550 °C avec une vitesse de 0,4 °C/seconde. A 550 °C, l'empilement a ensuite été

thermo-comprimé sous une pression de 45 MPa pendant 20 minutes, puis le système a été refroidi à température ambiante.

- [0136] Une fois l'assemblage réalisé puis séché à 120°C pendant 48 heures sous vide (10 mbars), un système rigide, multicouche constitué de plusieurs cellules assemblées a été obtenu.
- [0137] Une batterie à ions de lithium comprenant plusieurs cellules électrochimiques, chacune comprenant des électrodes selon l'invention, a ainsi été obtenue.
- [0138] e. Réalisation d'une cellule électrochimique ou d'une batterie encapsulée
- [0139] Une cellule électrochimique, respectivement une batterie comprenant plusieurs cellules électrochimiques, a été réalisée selon l'exemple e), respectivement l'exemple f). Ces dispositifs ont été encapsulés par des couches successives.
- [0140] Une première couche de parylène F (CAS 1785-64-4) d'environ 2 µm d'épaisseur a été déposée par CVD sur la cellule électrochimique, respectivement sur la batterie comprenant plusieurs cellules électrochimiques.
- [0141] Une couche d'alumine Al₂O₃ a ensuite été déposée par ALD sur cette première couche de parylène F. La cellule électrochimique, respectivement la batterie comprenant plusieurs cellules électrochimiques revêtue d'une couche de parylène a été introduite dans la chambre d'un réacteur ALD P300 Picosun™. La chambre du réacteur ALD a été préalablement mise sous vide à 5 hPa et à 120 °C et préalablement soumise pendant 30 minutes à un flux de triméthylaluminium (ci-après TMA) – (CAS : 75-24-1), un précurseur chimique de l'alumine sous azote contenant moins de 3 ppm d'eau ultra-pure de type 1 ($\sigma \approx 0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$) comme gaz porteur à un débit de 150 sccm (cm³ standard / min), afin de stabiliser l'atmosphère de la chambre du réacteur avant tout dépôt. Après stabilisation de la chambre, une couche d'Al₂O₃ de 30 nm a été déposée par ALD.
- [0142] Une couche de parylène F d'environ 2 µm d'épaisseur a ensuite été déposée par CVD sur la deuxième couche d'alumine Al₂O₃.
- [0143] Une couche d'alumine Al₂O₃ d'environ 30 nm d'épaisseur a ensuite été déposée par ALD, comme indiqué précédemment, sur cette troisième couche de parylène F.
- [0144] Sur cette quatrième couche a ensuite été déposée par trempage une couche de résine époxy d'environ 10 µm. Cette cinquième couche a ensuite été durcie sous ultraviolets (UV) de manière à réduire la vitesse de dégradation de la batterie par des éléments atmosphériques.
- [0145] L'empilement ainsi encapsulé a ensuite été découpé suivant des plans de coupe permettant d'obtenir une cellule électrochimique, respectivement une batterie unitaire, avec la mise à nue sur chacun des plans de coupe des collecteurs de courant cathodiques, respectivement anodiques de la cellule électrochimique, respectivement de la batterie. L'empilement encapsulé a ainsi été découpé sur deux des six faces de

l'empilement de manière à rendre apparents les collecteurs de courant cathodiques, respectivement anodiques.

- [0146] Cet assemblage a ensuite été imprégné, sous atmosphère anhydre, par trempage dans une solution électrolytique comprenant du PYR14TFSI, et du LiTFSI à 0,7 M. PYR14TFSI est l'abréviation courante de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluoro-méthanesulfonyl)imide. LiTFSI est l'abréviation courante de lithium bis-trifluorométhanesulfonimide (n° CAS : 90076-65-6). Le liquide ionique rentre instantanément par capillarité dans les porosités. Chacune des deux extrémités du système a été maintenu en immersion pendant 5 minute dans une goutte du mélange électrolytique, puis l'éventuel surplus résiduel est éliminé par tamponnage.
- [0147] f. Réalisation des organes de contact d'une cellule électrochimique encapsulée ou d'une batterie encapsulée
- [0148] Des organes de contact ont ensuite été ajoutées au niveau où les collecteurs de courant cathodiques, respectivement anodiques sont apparents (non revêtus d'électrolyte isolant).
- [0149] Une suspension comprenant une résine de type ConductiveX Electro-bond 62 chargée en graphite a été diluée dans le toluène afin de réduire la viscosité de la suspension à une valeur proche de 50 Kpcs. Les extrémités de la cellule électrochimique, respectivement de la batterie, encapsulée et découpée ont été trempées dans cette suspension comprenant une résine de type ConductiveX Electro-bond 62 chargée en graphite. La première couche à base de résine de type ConductiveX Electro-bond 62 chargée en graphite présente une épaisseur de l'ordre de 30 μm .
- [0150] Cette première couche a ensuite été séchée à 60°C pendant 4 heures.
- [0151] Les extrémités de la cellule électrochimique, respectivement de la batterie, encapsulée, découpées et ainsi revêtues ont été trempées dans une encre Applied Nanotech CU-IJ70 chargée en nanoparticules de cuivre ayant un extrait sec de 50% massique et une viscosité comprise entre 10 et 20 cP. L'épaisseur déposée a été comprise entre 6 et 8 μm .
- [0152] Cette deuxième couche a ensuite été séchée à 100°C pendant 30 minutes, puis frittée par exposition à une lampe Xénon en mode mono impulsion de 2 msec à 2,6kV avec une distance de 2,5 cm entre la lampe et l'organe de contact électrique.
- [0153] L'organe de contact électrique a ensuite été immergé dans un bain en fusion de l'alliage Sn-Zn à 40% massique, de manière à former une troisième couche à base de Sn-Zn.
- [0154] Les extrémités de la cellule électrochimique, respectivement de la batterie, encapsulée, découpées et ainsi revêtues de cette troisième couche ont ensuite été immergées pendant 35 minutes dans un bain de sulfonate d'étain et d'acide borique à pH 4 maintenu à 25°C. De l'étain pur a ainsi été déposé au niveau des extrémités de la

cellule électrochimique, respectivement de la batterie, encapsulée, découpées et ainsi revêtues.

Revendications

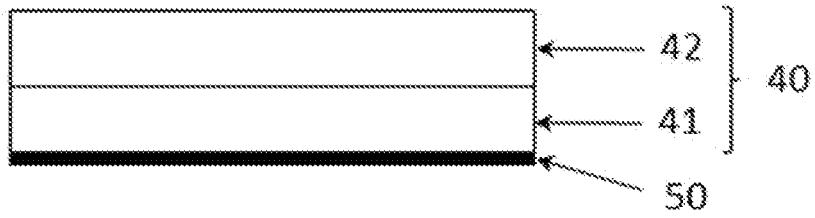
- [Revendication 1] Organe de contact (40) pour un dispositif électronique ou électrochimique tel qu'une batterie (1), destiné à assurer le contact électrique avec un élément conducteur externe, ledit dispositif électronique ou électrochimique comprenant une surface de contact (51) définissant une zone de connexion électrique (50), caractérisé en ce que l'organe de contact (40) comprend une première couche (41), destinée à être disposée sur au moins la zone de connexion électrique (50), cette première couche (41) comprenant un matériau chargé en graphite.
- [Revendication 2] Organe de contact (40) selon la revendication 1, comprenant une deuxième couche (42) comprenant du cuivre métallique disposée sur la première couche de matériau chargé en particules électriquement conductrices.
- [Revendication 3] Organe de contact (40) selon la revendication 2 comprenant une troisième couche (43) comprenant de l'étain pur et/ou du zinc pur et/ou un alliage étain-métal dans lequel le métal est choisi parmi le zinc, le plomb, le palladium, l'or, le cuivre et un mélange de ceux-ci, disposée sur la deuxième couche (42).
- [Revendication 4] Organe de contact (40) selon la revendication 3 comprenant une quatrième couche (44) d'étain pur ou une quatrième couche d'un alliage comprenant, de préférence contenant de l'argent, du palladium et du cuivre, disposée sur la troisième couche (43).
- [Revendication 5] Dispositif électronique ou électrochimique comportant au moins un organe de contact (40) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, le dispositif électronique ou électrochimique étant de préférence choisi parmi un condensateur, une batterie (1) et une batterie à ions de lithium.
- [Revendication 6] Procédé de fabrication d'au moins un organe de contact (40) d'un dispositif électronique ou électrochimique tel qu'une batterie (1) comprenant :
- a. l'approvisionnement d'un dispositif électronique ou électrochimique ledit dispositif électronique ou électrochimique comprenant une surface de contact (51) définissant une zone de connexion électrique (50),
 - b. le dépôt sur au moins la zone de connexion électrique (50), de préférence sur au moins la surface de contact (51), d'une première couche (41) de matériau chargé en graphite.

- [Revendication 7] Procédé de fabrication d'au moins un organe de contact (40) selon la revendication 6, comprenant après l'étape b), lorsque ladite première couche est formée de résine polymérique et/ou d'un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en graphite, une étape de séchage suivie d'une étape de polymérisation de ladite résine polymérique et/ou dudit matériau obtenu par un procédé sol-gel.
- [Revendication 8] Procédé de fabrication d'au moins un organe de contact (40), comprenant après l'étape b) selon la revendication 6, ou après l'étape de polymérisation selon la revendication 7,
 c. le dépôt, sur la première couche (41), de préférence par trempage, d'une encre comportant du cuivre sous forme de composés organo-cuivreux ou de particules, de préférence de nanoparticules de cuivre,
 d. le traitement thermique d'au moins la deuxième couche déposée afin d'obtenir une couche de cuivre métallique (42) exempte de composés organiques.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 8, dans lequel le procédé comprend après l'étape d), sur au moins la zone de connexion électrique (50) du dispositif électronique ou électrochimique, revêtue de la première et de la deuxième couche, une étape e) de dépôt d'étain pur et/ou de zinc et/ou d'un alliage étain-métal dans lequel le métal est choisi parmi le zinc, le plomb, le palladium, l'or, le cuivre et un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, dans lequel le procédé comprend après l'étape e), sur au moins la zone de connexion électrique (50) du dispositif électronique ou électrochimique, revêtue de la première, de la deuxième couche et de la troisième couche, une étape f) de dépôt d'une couche d'étain pur par électrodéposition ou d'une couche d'un alliage comprenant, de préférence contenant de l'argent, du palladium et du cuivre.

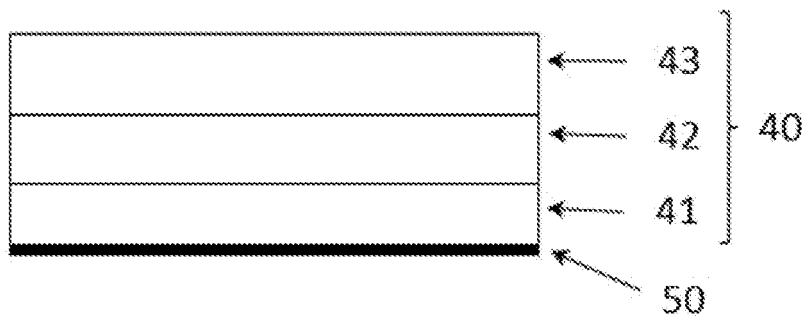
[Fig. 1A]



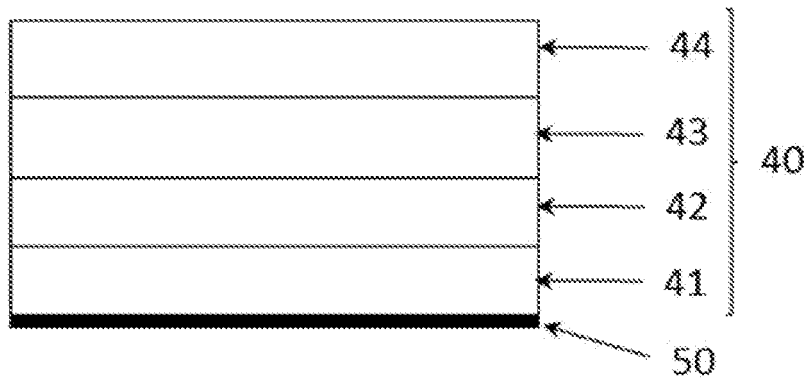
[Fig. 1B]



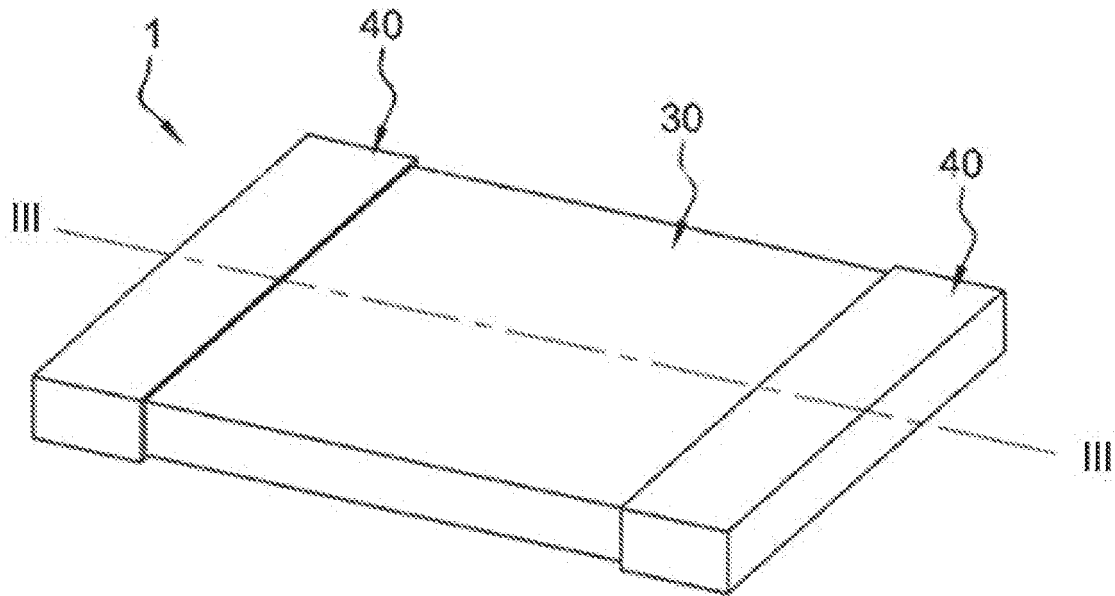
[Fig. 1C]



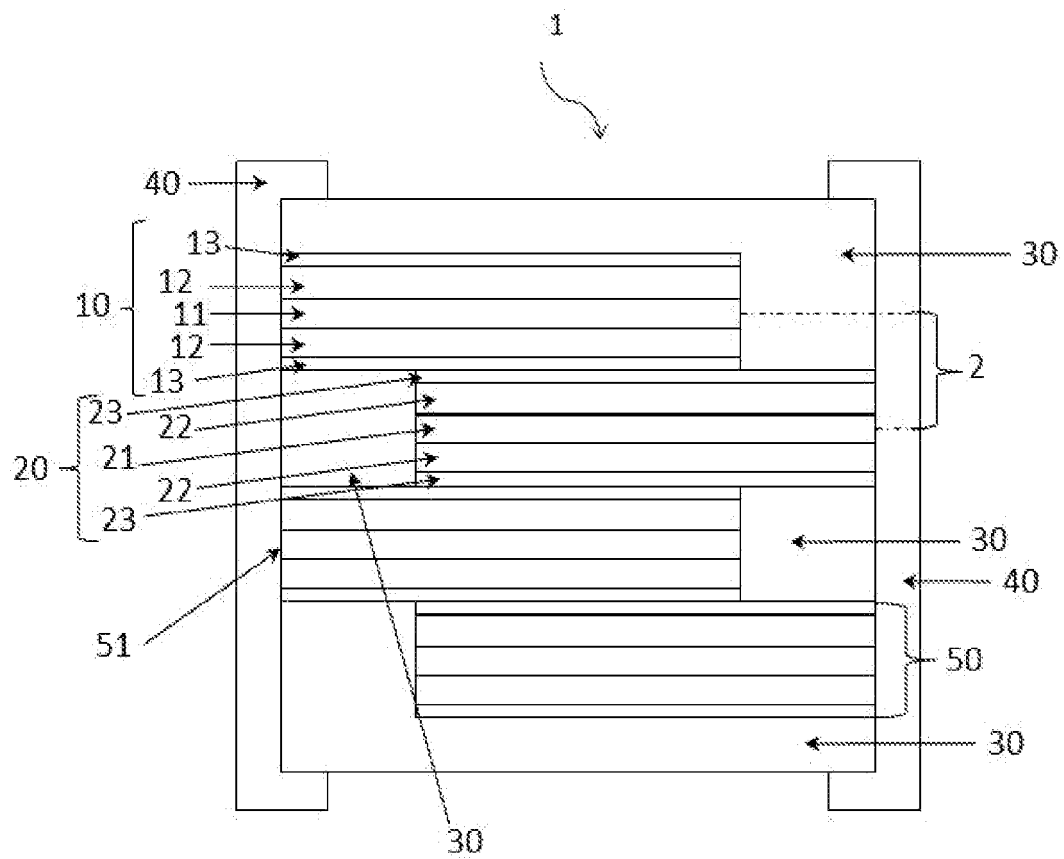
[Fig. 1D]



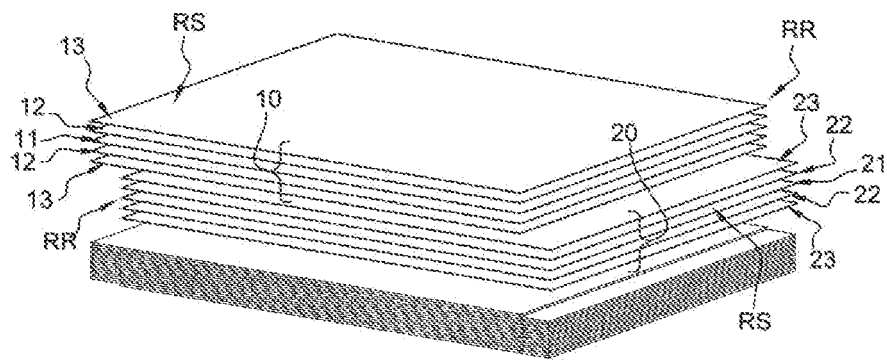
[Fig. 2]



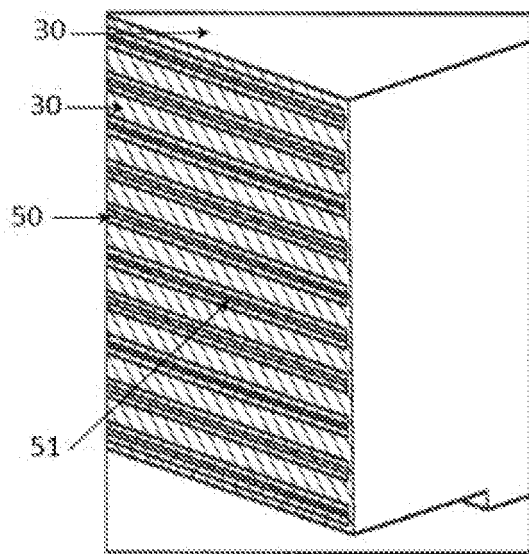
[Fig. 3]



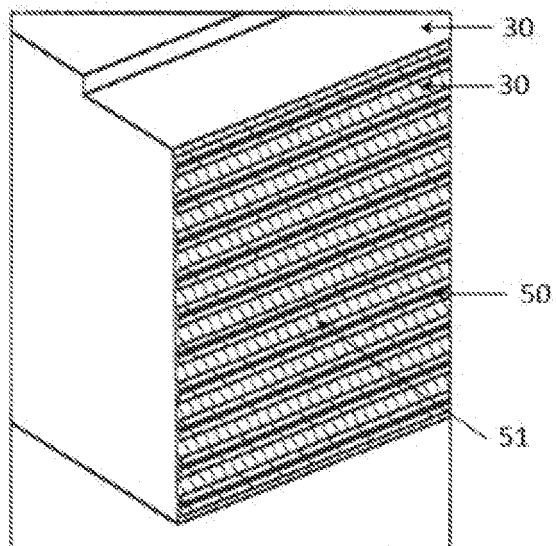
[Fig. 4]



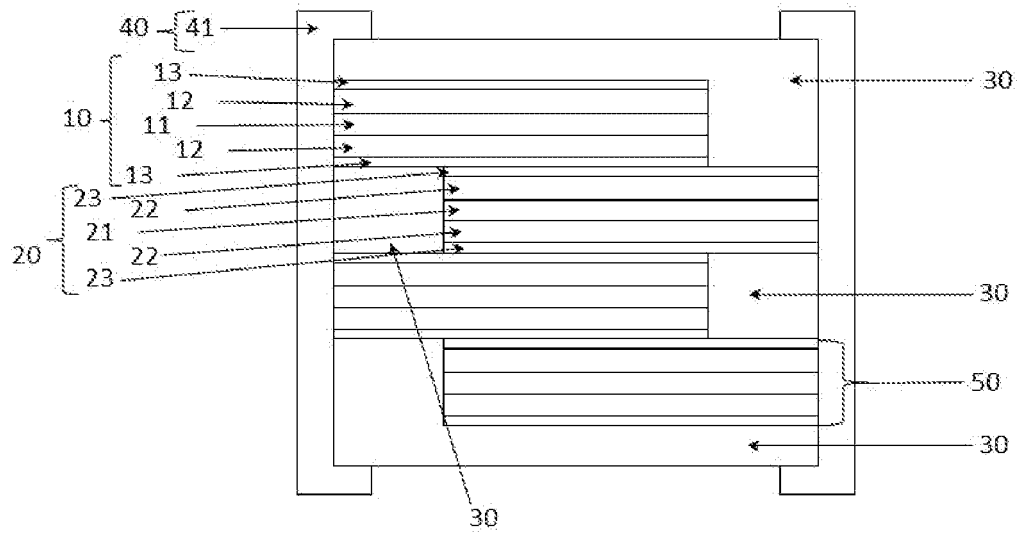
[Fig. 5A]



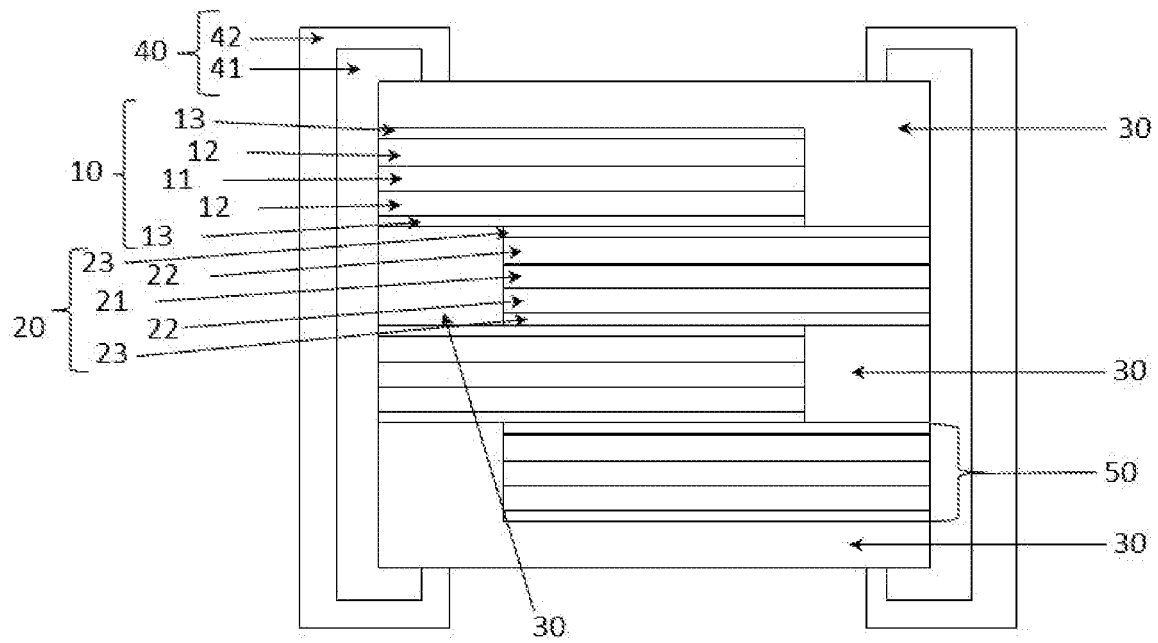
[Fig. 5B]



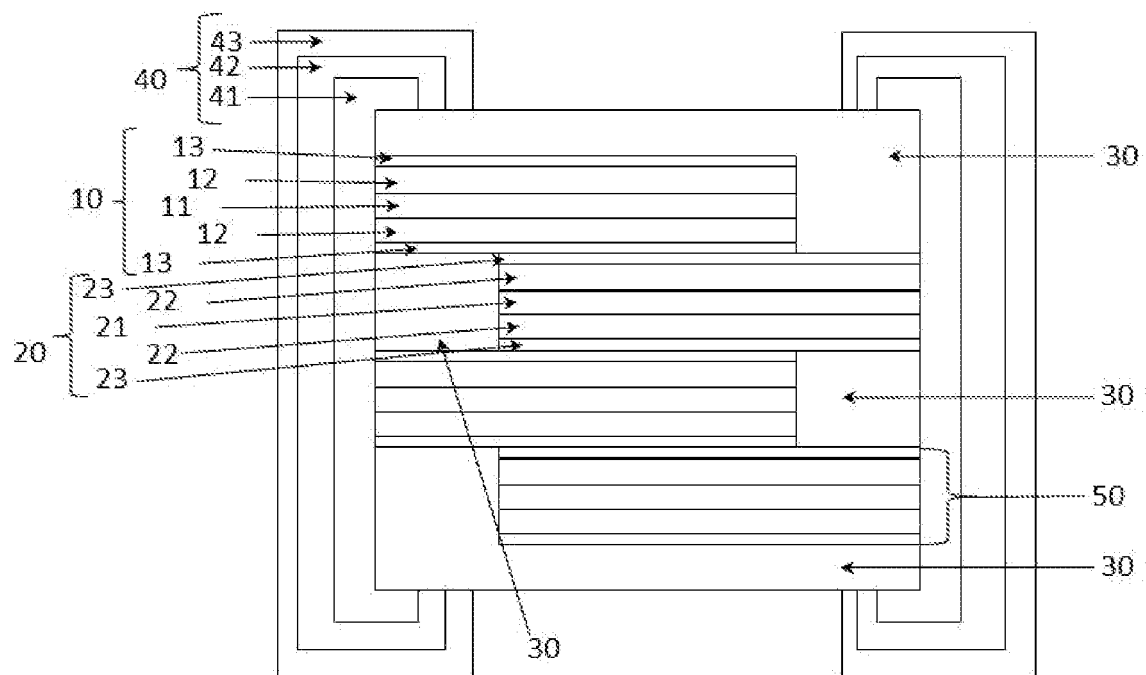
[Fig. 6A]



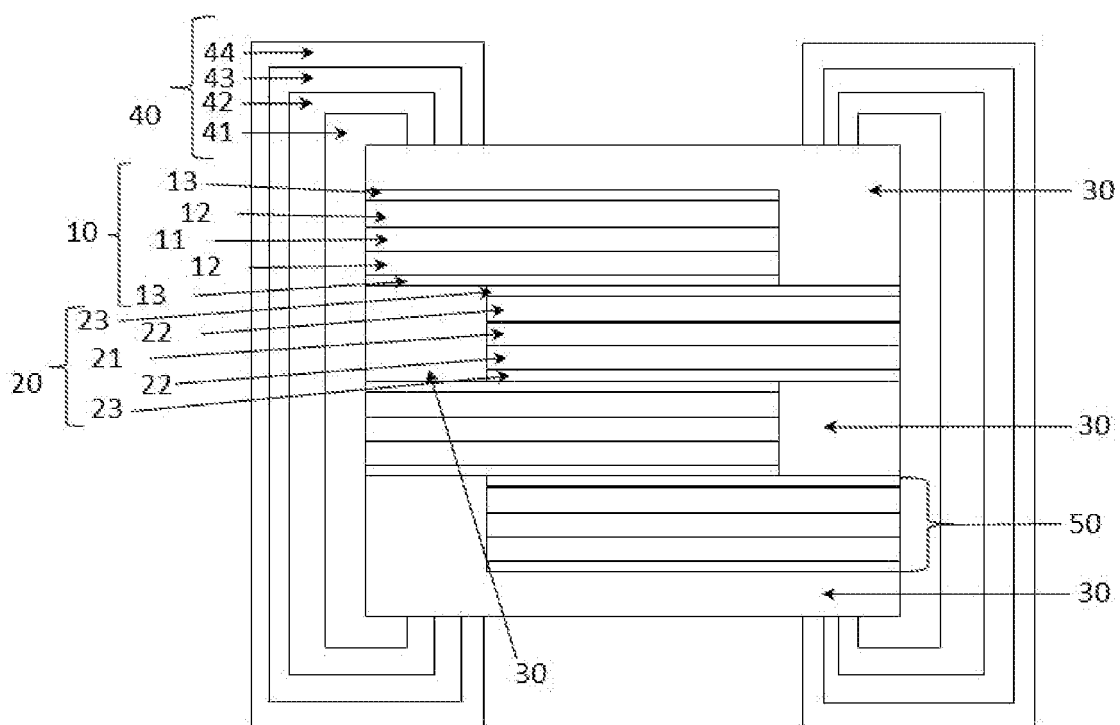
[Fig. 6B]



[Fig. 6C]



[Fig. 6D]



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**

WO 2013/064779 A1 (GABEN FABIEN [FR])
10 mai 2013 (2013-05-10)

US 2018/286594 A1 (KIM JUNG MIN [KR] ET
AL) 4 octobre 2018 (2018-10-04)

US 2014/319974 A1 (FEICHTINGER THOMAS [AT]
ET AL) 30 octobre 2014 (2014-10-30)

US 2010/302704 A1 (OGAWA MAKOTO [JP] ET
AL) 2 décembre 2010 (2010-12-02)

**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