

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.02.10.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.08.11 Bulletin 11/33.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public —
FR.

⑦② Inventeur(s) : DOLLE MICHAEL, ROZIER PATRICK,
DELAIZIR GAELE, TARASCON JEAN MARIE, VIAL-
LET VIRGNIE, MORCRETTE MATHIEU, SEZNEC
VINCENT, BOUCHET RENAUD, ABOULAICH ABDEL-
MAULA et TORTET LAURENCE.

⑦③ Titulaire(s) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHER-
CHE SCIENTIFIQUE Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET SUEUR & L'HELGOUALCH.

⑤④ PROCÉDE DE PREPARATION D'UNE BATTERIE MONOLITHIQUE PAR FRITTAGE SOUS COURANT PULSE.

⑤⑦ La présente invention a pour objet un procédé de pré-
paration d'une batterie tout solide Li-ion à corps monolithi-
que dans lequel l'assemblage de la batterie est réalisé en
une seule étape par superposition d'au moins une couche
d'un mélange pulvérulent comprenant un matériau actif
d'électrode positive et un électrolyte solide, au moins une
couche intermédiaire d'un électrolyte solide et au moins une
couche d'un mélange pulvérulent comprenant un matériau
actif d'électrode négative et un électrolyte solide, et frittage
simultané des trois couches à une pression d'au moins 20
MPa, sous courant pulsé.

L'invention a également pour objet la batterie Li-ion ob-
tenue par un tel procédé.



La présente invention est relative à un procédé de préparation d'une batterie Li-ion « tout solide » à électrodes céramiques composites, par frittage sous courant pulsé, ainsi qu'à la batterie « tout solide » obtenue par un tel procédé.

Cette invention trouve son application pour la fabrication de générateurs
5 électrochimiques "tout solide" volumiques (par opposition aux microbatteries).

Les microbatteries sont des batteries « tout solide » ultrafines dont chaque élément est sous forme de couche mince solide (matériaux céramiques stratifiés). Ils sont généralement constitués d'au moins trois couches, à savoir une électrode négative (anode), une électrode positive (cathode) et un électrolyte séparant
10 l'électrode négative de l'électrode positive et assurant la conductivité ionique. Généralement, le lithium métallique est choisi comme matériau d'électrode négative. Les matériaux utilisés à l'électrode positive sont les mêmes que dans les batteries lithium-ion classiques. L'électrolyte solide est généralement un matériau vitreux à base d'oxydes, parfois un oxysulfure ou un oxynitride pour une meilleure
15 conductivité ionique.

Les batteries lithium-ion (Li-ion) occupent aujourd'hui une place prédominante sur le marché de l'électronique portable. Les batteries Li-ion présentent un certain nombre d'avantages, notamment :

- elles n'ont aucun effet mémoire contrairement aux accumulateurs à base de
20 nickel ;
- elles ont une faible autodécharge ;
- elles ne nécessitent pas de maintenance ;
- elles possèdent une haute densité d'énergie massique. Ces batteries sont donc très utilisées dans le domaine des systèmes embarqués.

25 Les batteries Li-ion « tout-solide », c'est-à-dire dans lesquelles les deux électrodes et l'électrolyte sont constitués de matériaux solides, présentent un intérêt important de par leurs propriétés potentiellement supérieures à celles des batteries conventionnelles à base d'électrolytes liquide ou sous forme de gel. Elles apportent notamment une solution fondamentale aux problèmes sécuritaires et
30 environnementaux des batteries Li-ion classiques. Les batteries rechargeables sans électrolyte liquide présentent des avantages considérables incluant par exemple la stabilité thermique, l'absence de fuite et de pollution, une grande résistance aux chocs et aux vibrations, une grande fenêtre de stabilité électrochimique et un impact environnemental dans le retraitement des cellules.

Les différentes couches constituant les microgénérateurs sont principalement préparées par des méthodes de dépôt physique en phase vapeur, telles que la pulvérisation cathodique et l'évaporation thermique. Les différentes couches sont déposées successivement permettant ainsi d'assurer un collage entre les matériaux et de créer des interfaces bien définies. Le développement de batteries "tout solide" volumique consiste fréquemment en un empilement électrode composite/électrolyte/alliage métallique Li-M, dans lequel la cohésion entre les couches est le plus souvent assurée par simple compaction à froid. Kitaura H. *et al.* (*Journal of Power Sources*, 2009, **189**, 145–148) décrivent par exemple la préparation d'une batterie « tout-solide » de type Li-In/Li₄Ti₅O₁₂ dans laquelle l'électrolyte est préparé par cristallisation de la céramique, puis l'électrode et l'électrolyte sont assemblés par pressage à froid. Sakuda A. *et al.* (*Journal of Power Sources*, 2009, **189**, 527-530) décrivent par ailleurs la préparation d'une batterie secondaire au lithium comprenant une électrode de LiCoO₂ à revêtement d'oxyde (Li₂SiO₃ et SiO₂) et un électrolyte céramique (Li₂S-P₂S₅). Selon le procédé décrit dans cet article, la couche céramique d'électrolyte est préparée indépendamment par traitement thermique (210°C pendant 4 heures). L'électrode positive est préparée à partir d'un mélange de poudre de LiCoO₂ et d'électrolyte céramique broyé. L'électrode négative est une feuille d'indium. L'assemblage de la batterie nécessite cependant, dans ce deuxième cas, plusieurs étapes et des conditions contraignantes puisqu'il est réalisé par pressage d'une couche d'électrode positive et de l'électrolyte céramique à froid puis par application de la feuille d'indium, sous atmosphère d'argon en boîte à gants. De plus cette technique d'assemblage par compaction à froid ne permet pas d'assurer des interfaces de bonnes qualités entre les couches, ce qui entraîne d'importantes limitations cinétiques imposant l'utilisation d'électrodes fines contenant, de ce fait, peu de matières actives (moins de 7 mg pour une surface de 0,79 cm² soit moins de 9 mg/cm²).

Il a également déjà été proposé de préparer des couches minces (électrodes et/ou électrolytes solides) par frittage sous courant pulsé. C'est ainsi que Xu X. *et al.* (*Material Research Bulletin*, 2008, **43**, 2334-2341) décrivent la préparation d'un électrolyte solide à structure de type NASICON (structure du composé : Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) par frittage sous courant pulsé à partir d'une nanopoudre de Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}(PO₄)₃ (LATP).

Enfin Nagata K. *et al.* (*Journal of Power Sources*, 2007, **174**, 832–837) décrivent la préparation de batteries céramiques "tout solide" par frittage. Il est indiqué dans cet article que la préparation de batteries "tout solide" comportant un

électrolyte solide de type oxyde cristallin est difficile à mettre en œuvre dans la mesure où le traitement thermique induit une réaction à l'état solide entre la couche d'électrolyte et les matériaux actifs d'électrodes en contact avec celle-ci, ce qui conduit à la désactivation électrochimique de l'interface électrolyte/électrode. Les auteurs utilisent un phosphate comme électrolyte solide tel que du $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) et un phosphate comme matériau actif d'électrode tel que LiCoPO_4 et $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, il est possible de procéder à un co-frittage sans réaction chimique, l'interface restant alors active. Dans ce cas, le frittage est réalisé à 800°C pendant 5 heures sous air. Le matériau d'électrode mis en œuvre selon le procédé décrit dans cet article ne contient cependant pas d'agent, autre que le matériau d'électrode, générant une conductivité électronique, ce qui impose de travailler avec des épaisseurs d'électrodes très faibles (moins de $10\text{ }\mu\text{m}$) pour l'obtention de batteries présentant des propriétés électrochimiques intéressantes mais dont les capacités sont comparables à celles des microbatteries.

Il n'existe donc à ce jour aucune méthode permettant d'accéder, en une seule étape, à une batterie Li-ion tout solide à électrodes céramiques épaisses présentant de très bonnes propriétés électrochimiques, associées notamment à la présence d'un agent générant une conductivité électronique dans les électrodes composites, ne pénalisant pas la densification de ces dernières et la bonne adhésion aux interfaces électrode/électrolyte au sein même de ces électrodes composites.

Les inventeurs se sont donc donné pour but de mettre à disposition un procédé permettant d'accéder à de telles batteries.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une batterie tout solide Li-ion à corps monolithique comprenant au moins une couche d'un matériau composite d'électrode négative, au moins une couche d'un matériau composite d'électrode positive, lesdites couches étant séparées l'une de l'autre par au moins une couche intermédiaire d'un électrolyte solide, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- la préparation d'un mélange pulvérulent (MP1) comprenant au moins une poudre de matériau actif d'électrode négative, au moins une poudre d'un électrolyte solide, et au moins un agent générant une conductivité électronique ;

- la préparation d'un mélange pulvérulent (MP2) comprenant au moins une poudre de matériau actif d'électrode positive à base de lithium, au moins une poudre d'un électrolyte solide, et au moins un agent générant une conductivité électronique ;

et étant caractérisé en ce que :

- l'assemblage de la batterie est réalisé en une seule étape par superposition d'au moins une couche de mélange MP1 et d'au moins une couche de mélange MP2, lesdites couches étant séparées l'une de l'autre par au moins une couche
5 intermédiaire d'un électrolyte solide sous forme pulvérulente, et frittage simultané des trois couches à une pression d'au moins 20 MPa, sous courant pulsé,
- l'électrolyte solide sous forme pulvérulente présente une granulométrie inférieure ou égale à 5 μm ,
- la teneur en électrolyte solide dans chacun des mélanges MP1 et MP2 varie
10 indépendamment de 10 à 80 % en masse,
- la teneur en agent générant une conductivité électronique dans chacun des mélanges MP1 et MP2 varie indépendamment de 2 à 25 % en masse, et
- la teneur en matériau actif d'électrode dans chacun des mélanges MP1 et MP2 varie indépendamment de 20 à 85 % en masse.

15 Selon ce procédé, la présence d'un électrolyte solide dans chacune des trois couches constituant la batterie permet d'assurer une homogénéité chimique, qui assure une densification simultanée des différents constituants pour une même température et une continuité du réseau de conduction des ions Li^+ d'une électrode composite à l'autre et notamment aux interfaces électrode/électrolyte. De plus,
20 l'empilement des trois couches comportant chacune un tel électrolyte, revient à créer un bloc à gradients de concentrations qui permet d'absorber les contraintes générées par l'association de matériaux présentant des coefficients de dilatation thermique différents.

Par rapport aux procédés de l'art antérieur, le procédé conforme à la présente
25 invention présente les avantages suivants :

- il permet d'accéder à des batteries Li-ion « tout solide » à électrodes céramiques en une seule étape,
- il est rapide et simple à mettre en œuvre,
- il ne génère aucune réaction parasite entre les constituants des différentes
30 couches de la batterie, en particulier entre l'agent générant une conductivité électronique et les autres constituants des électrodes, tout en garantissant un bon contact aux interfaces électrodes/électrolyte,
- il permet d'accéder à des batteries autosupportées et ne nécessitant pas de substrat.

- il conduit à des batteries ayant de bonnes propriétés de conductivité électronique, car les batteries obtenues présentent des électrodes composites d'une épaisseur ($>30\text{ }\mu\text{m}$, $>20\text{ mg de matière active/cm}^2$) bien supérieure à celles des batteries Li-ion "tout solide" dans lesquelles le matériau d'électrode ne contient pas
5 d'agent générant une conductivité électronique,

- il permet d'accéder à des batteries dans lesquelles les couches d'électrodes sont plus épaisses que dans les batteries Li-ion tout solide jusqu'à lors disponibles techniquement, et donc à des batteries ayant une bien plus grande capacité de stockage.

10 - il permet de développer des batteries présentant des stabilités thermiques supérieures aux batteries Li-ion classiques, aussi bien à l'état chargé, qu'à l'état déchargé. Ces batteries offrent la possibilité de fonctionner à plus haute température ($>130^\circ\text{C}$ et jusqu'à 350°C) que les batteries classiques.

La granulométrie des poudres d'électrolytes solides utilisables dans les
15 mélanges MP1 et MP2 et dans la couche intermédiaire d'électrolyte est de préférence inférieure à la granulométrie des autres composants pulvérulents présents dans les mélanges MP1 et MP2. Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, la granulométrie des poudres d'électrolytes solides est inférieure ou égale à $1\text{ }\mu\text{m}$. Dans ce cas, elle varie de
20 préférence $0,1$ à $1\text{ }\mu\text{m}$.

La granulométrie moyenne des mélanges MP1 et MP2 est de préférence supérieure à celle des poudres d'électrolytes solides. La granulométrie moyenne des mélanges MP1 et MP2 varie indépendamment de préférence de 1 à $10\text{ }\mu\text{m}$ et encore plus préférentiellement de 1 à $3\text{ }\mu\text{m}$.

25 Selon une forme de réalisation préférée de l'invention la granulométrie du mélange MP1 est sensiblement identique à la granulométrie du mélange MP2. Au sens de la présente invention, les termes « granulométrie sensiblement identique », signifient que la différence maximale de granulométrie entre les mélanges MP1 et MP2 est de $\pm 2\text{ }\mu\text{m}$.

30 Le matériau actif d'électrode négative peut être choisi parmi les phosphates de lithium, les oxydes de titane et de lithium tels que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, les phosphates de niobium tels que $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, le silicium et le graphite de carbone.

Parmi les phosphates de lithium utilisables à titre de matériau actif d'électrode négative, on préfère tout particulièrement $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et
35 leurs mélanges.

Les électrolytes solides utilisables selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les phosphates de lithium de formule générale $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ et $0 < x < 1$. Parmi de tels phosphates de lithium, les composés $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ sont
5 particulièrement préférés.

Selon une première forme de réalisation de la présente invention, les trois couches constituant la batterie renferment le même électrolyte.

Au sens de la présente invention, l'expression le « même électrolyte » signifie que la nature chimique et la granulométrie de l'électrolyte sont identiques
10 dans les mélanges MP1 et MP2 et dans la couche intermédiaire d'électrolyte.

Selon une deuxième forme de réalisation de la présente invention, l'électrolyte solide présent dans le mélange MP1 est différent de l'électrolyte solide présent dans le mélange MP2.

Au sens de la présente invention, l'expression « l'électrolyte est différent »
15 englobe aussi bien une différence de nature chimique qu'une différence de nature physique telle qu'une différence de granulométrie.

Lorsque l'électrolyte solide présent dans le mélange MP1 est différent de l'électrolyte solide présent dans le mélange MP2, la couche de mélange MP1 renferme au moins un électrolyte solide E1, la couche de mélange MP2 renferme
20 au moins un électrolyte solide E2 différent de E1 et la couche d'électrolyte séparant les couches des mélanges MP1 et MP2 est constituée d'au moins une couche d'électrolyte E1 en contact avec la couche de mélange MP1 et d'au moins une couche d'électrolyte E2 en contact avec la couche de mélange MP2.

Selon une forme de réalisation préférée, la teneur en électrolyte solide dans
25 chacun des mélanges varie de préférence de 10 à 80 % en masse. Cette teneur peut varier entre les mélanges MP1 et MP2 et dépend de la granulométrie et des propriétés de conduction électronique et ionique du matériau actif.

Le matériau actif d'électrode positive est de préférence choisi parmi les phosphates de lithium. Parmi les phosphates de lithium utilisables à titre de
30 matériau actif d'électrode positive, on préfère tout particulièrement LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , LiNiPO_4 et leurs mélanges.

Selon l'invention, la teneur en matériau actif d'électrode dans chacun des mélanges MP1 et MP2 varie indépendamment de 20 à 85 % en masse.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le matériau actif d'électrode négative, le ou les électrolyte(s) solide(s) et le matériau actif d'électrode positive sont choisis parmi les phosphates de lithium.

L'agent générant une conductivité électronique peut être choisi parmi les matériaux carbonés (poudres, fibres, nanotubes, etc...), ainsi que parmi les métaux tels que Ni, Cu, Al (ces métaux sont choisis en fonction des potentiels de fonctionnement : le Cu étant par exemple adapté aux électrodes négatives, et Al étant par exemple adapté aux électrodes positives) et les nitrures métalliques tels que par exemple TiN.

10 Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, l'agent générant une conductivité électronique est un matériau carboné sous forme de particules de granulométrie nanométrique.

Selon l'invention, la teneur en agent générant une conductivité électronique varie de préférence de 2 à 25 % massique. Cette teneur peut varier entre les mélanges MP1 et MP2 et dépend de la granulométrie et des propriétés de conduction électronique du matériau actif.

Le frittage est de préférence réalisé sous vide primaire ou secondaire, sous atmosphère d'argon ou d'azote.

La pression exercée sur les couches lors du frittage peut varier. Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le frittage est réalisé à une pression de 5 à 200 MPa, et encore plus préférentiellement à une pression d'environ 100 MPa.

La température maximale de frittage peut varier de 500 à 1000°C.

La durée du frittage varie en fonction de la température. Cette durée est généralement comprise entre 1 et 60 minutes environ.

25 Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le frittage est réalisé sous vide secondaire, à une pression de 100 MPa environ, à une température maximale comprise entre 600 et 700°C, maintenue pendant une durée de 2 à 4 minutes. La durée totale du traitement thermique est, dans ce cas, inférieure à 15 minutes.

30 La température de frittage peut être atteinte par paliers de températures progressifs, en appliquant des courants pulsés sur plusieurs périodes.

L'intensité du courant pulsé peut varier de 10 à 8000 A. La durée de chaque impulsion de courant est de l'ordre de quelques millisecondes. Cette durée varie de préférence de 1 à 5 ms.

L'invention a également pour objet la batterie tout solide Li-ion obtenue en mettant en œuvre le procédé de préparation conforme à l'invention et tel que décrit précédemment, ladite batterie étant caractérisée en ce qu'elle comprend un corps monolithique formé d'au moins 3 couches superposées comme suit :

- 5 - au moins une couche d'un matériau composite d'électrode négative comprenant au moins un matériau actif d'électrode négative, au moins un électrolyte solide, et au moins un agent générant une conductivité électronique ;
- au moins une couche d'un matériau composite d'électrode positive comprenant au moins un matériau actif d'électrode positive à base de lithium, au
10 moins un électrolyte solide, et au moins un agent générant une conductivité électronique ;
- au moins une couche intermédiaire d'électrolyte solide séparant lesdites couches de matériaux composites d'électrodes négative et positive l'une de l'autre ;
- et en ce que :
- 15 - la teneur en électrolyte solide dans chacune des couches de matériau composite d'électrode varie indépendamment de 10 à 80 % en masse ;
- la teneur en agent générant une conductivité électronique dans chacune des couches de matériau composite d'électrode varie indépendamment de 2 à 25 % en masse ; et
- 20 - la teneur en matériau actif d'électrode dans chacune des couches de matériau composite d'électrode varie indépendamment de 20 à 85 % en masse.

Selon l'invention, l'épaisseur de chacune des couches d'électrode peut varier, indépendamment l'une de l'autre, de 30 à 800 μm environ et de préférence de 50 à 500 μm environ.

- 25 L'épaisseur de la couche intermédiaire d'électrolyte varie de préférence de 10 à 500 μm environ, et encore plus préférentiellement de 10 à 60 μm environ.

La présente invention est illustrée par les exemples de réalisation suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

EXEMPLES

Les différents matériaux inorganiques non commerciaux utilisés dans les exemples ont été préalablement synthétisés selon les méthodes connues de la littérature :

- 5 - Phosphate de fer lithié (LiFePO_4) : Delacourt, C. *et al.*, *Solid State Ionics*, 2004, **173**, 113-118.
- Phosphate d'aluminium et de germanium lithié ($\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$) : M. Cretin, P. Fabry, *J Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**, 2931-2940.
- Phosphate de vanadium lithié ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) : S. Patoux *et al*, *J. Power*
10 *Sources*, 2003, **119-121**, 278-284

Exemple 1 : Préparation d'une batterie Li-ion « tout solide » selon le procédé de l'invention

Dans cet exemple on a préparé une batterie de diamètre 15 mm dans laquelle le rapport de masse électrode positive/électrode négative était de 1,2 pour des
15 compositions d'électrodes renfermant 25 % en masse de matériau actif d'électrode, 60 % en masse d'électrolyte et 15 % en masse d'agent générant une conductivité électronique.

Cette batterie était constituée :

- 20 - d'une électrode positive constituée de 0,0215 g de LiFePO_4 (LFP) ayant une granulométrie moyenne de 15-20 μm , de 0,0515 g de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAG) ayant une granulométrie moyenne de 5-10 μm et de 0,0129 g de noir de carbone vendu sous la dénomination commerciale Super P® par la société Timcal ayant une granulométrie moyenne de 50-100 nm. Le mélange de ces ingrédients a été broyé manuellement dans un mortier en agate pendant 20 minutes ;
- 25 - d'une électrode négative constituée de 0,0178 g de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP) ayant une granulométrie moyenne de 30-40 μm , de 0,0426 g de LAG ayant une granulométrie moyenne de 5-10 μm et de 0,0106 g de carbone Super P® de la société Timcal ayant une granulométrie moyenne de 50-100 nm. Le mélange de ces ingrédients a été broyé manuellement dans un mortier en agate pendant 20
30 minutes ;
- d'un électrolyte solide constitué de 0,2412 g de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ de granulométrie allant de 0,4 à 5 μm .

Les différents mélanges constituant l'électrode positive, l'électrolyte et l'électrode négative ont ensuite été placés successivement dans une matrice en

carbone graphite (grade 2333, société Carbone Lorraine), de 15 mm de diamètre, et dont l'intérieur a été protégé par un film de graphite flexible vendu sous la dénomination commerciale Papyex® par la société Carbone Lorraine. La matrice a ensuite été fermée par des pistons symétriques constitués également de carbone

5 graphite de grade 2333 puis introduite dans la chambre d'une machine SPS vendue sous la dénomination commerciale Dr Sinter 2080® par la société Sumitomo Inc., qui a alors été mise sous vide secondaire. La mise en forme de la batterie a alors eu lieu en appliquant deux rampes, à savoir une rampe en pression et une rampe en

10 température. Une pression de 100 MPa a été atteinte en trois minutes et maintenue pendant le reste de la synthèse (7 minutes). Une température de 650°C a été atteinte en 2 étapes : une rampe de 100°C.min⁻¹ pendant 5 minutes, puis une rampe de 50°C.min⁻¹ pendant 3 minutes. Cette température a alors été maintenue pendant 2 minutes. Ces rampes de température ont été obtenues par application de courants

15 directs pulsés définis sur 14 périodes de 3,2 ms, dont 12 périodes de pulses et 2 périodes de non pulses. La matrice a alors été refroidie au sein de la chambre du SPS. La batterie ainsi obtenue a ensuite été polie sur papier abrasif pour enlever le film de Papyex® résiduel.

On a ainsi obtenu une batterie Li-ion monolithique de diamètre 15 mm et d'épaisseur totale de 870 µm, ladite batterie étant constituée d'une couche d'un

20 matériau composite d'électrode positive de 220 µm d'épaisseur, d'une couche intermédiaire d'électrolyte solide de 430 µm d'épaisseur et d'une couche d'un matériau d'électrode négative de 220 µm d'épaisseur.

Dans cette batterie, le rapport de masse électrode positive/électrode négative est de 1,2 pour des compositions d'électrodes renfermant 25 % en masse de

25 matériau actif d'électrode, 60 % en masse d'électrolyte $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ et 15 % en masse de carbone Super P ®.

La figure 1 annexée représente a) la batterie tout solide ainsi obtenue, b) une image en coupe de la batterie laissant apparaître les trois couches superposées, et c) un cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés

30 de cette même section.

Exemple 2 : Préparation d'une batterie Li-ion « tout solide » selon le procédé de l'invention

Dans cet exemple on a préparé une batterie de diamètre 8 mm dans laquelle le rapport de masse électrode positive/électrode négative était de 0,72 pour des

35 compositions d'électrodes renfermant 25 % en masse de matériau actif d'électrode,

60 % en masse d'électrolyte et 15 % en masse d'agent générant une conductivité électronique.

Cette batterie était constituée :

- d'une électrode positive constituée de 0,0115 g de LFP ayant une granulométrie moyenne de 15-20 μm , de 0,0276 g de LAG ayant une granulométrie moyenne de 5-10 μm et de 0,0069 g de noir de carbone vendu sous la dénomination commerciale Super P® par la société Timcal ayant une granulométrie moyenne de 50-100 nm. Le mélange de ces ingrédients a été broyé manuellement dans un mortier en agate pendant 20 minutes ;
- d'une électrode négative constituée de 0,016 g de LVP ayant une granulométrie moyenne de 30-40 μm , de 0,0384 g de LAG ayant une granulométrie moyenne de 5-10 μm et de 0,0096 g de carbone Super P® de la société Timcal ayant une granulométrie moyenne de 50-100 nm. Le mélange de ces ingrédients a été broyé manuellement dans un mortier en agate pendant 20 minutes ;
- d'un électrolyte solide constitué de 0,078 g de LAG ayant une granulométrie moyenne de 5-10 μm .

Les différents mélanges constituant l'électrode positive, l'électrolyte et l'électrode négative ont ensuite été placés successivement dans une matrice en carbone graphite (grade 2333, société Carbone Lorraine), de 8 mm de diamètre, et dont l'intérieur a été protégé par un film de Papyex®. La matrice a ensuite été fermée par des pistons symétriques constitués également de carbone graphite de grade 2333 puis introduite dans la chambre de la machine SPS utilisée ci-dessus à l'exemple 1, qui a alors été mise sous vide secondaire. La mise en forme de la batterie a alors été effectuée dans les conditions décrites ci-dessus à l'exemple 1.

On a obtenue une batterie « tout solide » de diamètre 8 mm et d'épaisseur totale de 1600 μm , ladite batterie étant constituée d'une couche d'un matériau composite d'électrode positive de 400 μm d'épaisseur, d'une couche intermédiaire d'électrolyte solide de 500 μm d'épaisseur et d'une couche d'un matériau d'électrode négative de 714 μm d'épaisseur.

Cette batterie a ensuite été soumise à des tests électrochimiques. Afin de réaliser ces tests électrochimiques, une couche de quelques centaines de nanomètres d'or a été déposée sur les deux faces de la batterie par pulvérisation cathodique. La batterie a ensuite été placée dans une cellule de laboratoire type Swagelok® et assemblée sous atmosphère inerte en boîte à gants. La batterie a ensuite été testée en mode galvanostatique en utilisant un cycleur de type Solartron

1470®. Pour les tests en température, la cellule a été placée dans une enceinte climatique, qui fonctionne dans une gamme de température comprise entre 25°C et 150°C. Les régimes sont exprimés en C/n, ce qui correspond à une charge ou décharge totale de la batterie en n heures.

- 5 La figure 2 annexée représente les courbes de cyclage obtenues à 140°C (2 cycles, courbes en gris clair) et 120°C (6 cycles, courbes en noir) au même régime de cyclage de C/20 soit une décharge et une charge complète en 20 heures. Sur cette figure, le potentiel V (Li^+/Li) est fonction de la quantité de lithium inséré par mole de matière active à la cathode.
- 10 Ces courbes montrent i/ que l'on récupère toute la capacité disponible et ii/ la bonne cyclabilité de cette batterie.

Exemple 3 : Préparation d'une batterie Li-ion « tout solide » selon le procédé de l'invention

- Dans cet exemple on a préparé une batterie de diamètre 8 mm dans laquelle
- 15 le rapport de masse électrode positive/électrode négative était de 1,00 pour des compositions d'électrodes renfermant 25 % en masse de matériau actif d'électrode, 60 % en masse d'électrolyte et 15 % en masse d'agent générant une conductivité électronique.

Cette batterie était constituée :

- 20 - d'une électrode positive et d'une électrode négative, toutes deux constituées de 0,0081 g de LVP ayant une granulométrie moyenne de 30-40 μm , de 0,0195 g de LAG ayant une granulométrie moyenne de 5-10 μm et de 0,0049 g de noir de carbone vendu sous la dénomination commerciale Super P® par la société Timcal ayant une granulométrie moyenne de 50-100 nm. Le mélange de ces
- 25 ingrédients a été broyé manuellement dans un mortier en agate pendant 20 minutes ;
- d'un électrolyte solide constitué de 0,078 g de LAG ayant une granulométrie moyenne de 5-10 μm .

- Les différents mélanges constituant l'électrode positive, l'électrolyte et
- 30 l'électrode négative ont ensuite été placés successivement dans une matrice en carbone graphite (grade 2333, société Carbone Lorraine), de 8 mm de diamètre, et dont l'intérieur a été protégé par un film de graphite flexible vendu sous la dénomination commerciale Papyex® par la société Carbone Lorraine. La matrice a ensuite été fermée par des pistons symétriques constitués également de carbone
- 35 graphite de grade 2333 puis introduite dans la chambre d'une machine SPS vendue

sous la dénomination commerciale Dr Sinter 2080® par la société Sumitomo Inc., qui a alors été mise sous vide secondaire. La mise en forme de la batterie a alors eu lieu en appliquant deux rampes, à savoir une rampe en pression et une rampe en température. Une pression de 100 MPa a été atteinte en trois minutes et maintenue
5 pendant le reste de la synthèse (7 minutes). Une température de 680°C a été atteinte en 2 étapes : une rampe de 100°C.min⁻¹ pendant 6 minutes, puis une rampe de 40°C.min⁻¹ pendant 2 minutes. Cette température a alors été maintenue pendant 2 minutes. Ces rampes de température ont été obtenues par application de courants directs pulsés définis sur 14 périodes de 3,2 ms, dont 12 périodes de pulses et 2
10 périodes de non pulses. La matrice a alors été refroidie au sein de la chambre du SPS. La batterie ainsi obtenue a ensuite été polie sur papier abrasif pour enlever le film de Papyex® résiduel.

On a obtenue une batterie « tout solide » de diamètre 8 mm et d'épaisseur totale de 1000 µm, ladite batterie étant constituée d'une couche d'un matériau
15 composite d'électrode positive de 250 µm d'épaisseur, d'une couche intermédiaire d'électrolyte solide de 500 µm d'épaisseur et d'une couche d'un matériau d'électrode négative de 250 µm d'épaisseur.

Dans cette batterie, le rapport de masse électrode positive/électrode négative était de 1 pour des compositions d'électrodes renfermant 25 % en masse de
20 matériau actif d'électrode $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 65 % en masse d'électrolyte $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ et 15 % en masse de carbone Super P ®.

Cette batterie a ensuite été soumise à des tests électrochimiques comme décrit ci-dessus à l'exemple 2.

La figure 3 annexée représente les courbes de cyclage obtenues à 100°C (1
25 cycle à C/40 : courbe en trait gris clair), à 110°C (3 cycles à C/20 : courbe en trait noir) et enfin à 120°C (3 cycles à C/20 : courbe en trait discontinu). Sur cette figure, le potentiel V (Li^+/Li) est fonction de la capacité (en mAh/g) et de la quantité de lithium inséré par mole de matière active.

Ces courbes montrent que la cyclabilité de cette batterie est très bonne et
30 qu'une augmentation de température améliore les performances.

La figure 4 annexée représente la courbe d'évolution de la capacité spécifique de la batterie pour différents régimes et différentes températures. Sur cette figure la capacité de la batterie (en mAh/g) est fonction du nombre de cycles, les triangles vides correspondent à la capacité chargée (mAh/g) et les triangles
35 pleins à la capacité déchargée (mAh/g).

Exemple 4 : Préparation d'une batterie Li-ion « tout solide » selon le procédé de l'invention

Dans cet exemple on a préparé une batterie de diamètre 8 mm dans laquelle le rapport de masse électrode positive/électrode négative était de 0,5 pour des compositions d'électrodes renfermant 25 % en masse de matériau actif d'électrode, 60 % en masse d'électrolyte et 15 % en masse d'agent générant une conductivité électronique.

Cette batterie était constituée :

- d'une électrode positive constituée de 0,0125 g de LVP ayant une granulométrie moyenne de 30-40 μm , de 0,03 g de LAG ayant une granulométrie moyenne de 5-10 μm et de 0,0075 g de noir de carbone vendu sous la dénomination commerciale Super P® par la société Timcal ayant une granulométrie moyenne de 50-100 nm. Le mélange de ces ingrédients a été broyé manuellement dans un mortier en agate pendant 20 minutes ;
- d'une électrode négative constituée de 0,025 g de LVP ayant une granulométrie moyenne de 30-40 μm , de 0,06 g de LAG ayant une granulométrie moyenne de 5-10 μm et de 0,015 g de noir de carbone vendu sous la dénomination commerciale Super P® par la société Timcal ayant une granulométrie moyenne de 50-100 nm. Le mélange de ces ingrédients a été broyé manuellement dans un mortier en agate pendant 20 minutes ;
- d'un électrolyte solide constitué de 0,074 g de LAG ayant une granulométrie moyenne de 5-10 μm .

Les différents mélanges constituant l'électrode positive, l'électrolyte et l'électrode négative ont ensuite été placés successivement dans une matrice en carbone graphite (grade 2333, société Carbone Lorraine), de 8 mm de diamètre, et dont l'intérieur a été protégé par un film de graphite flexible vendu sous la dénomination commerciale Papyex® par la société Carbone Lorraine. La matrice a ensuite été fermée par des pistons symétriques constitués également de carbone graphite de grade 2333 puis introduite dans la chambre d'une machine SPS vendue sous la dénomination commerciale Dr Sinter 2080® par la société Sumitomo Inc., qui a alors été mise sous vide secondaire. La mise en forme de la batterie a alors eu lieu en appliquant deux rampes, à savoir une rampe en pression et une rampe en température. Une pression de 100 MPa a été atteinte en trois minutes et maintenue pendant le reste de la synthèse (7 minutes). Une température de 680°C a été atteinte en 2 étapes : une rampe de 100°C.min⁻¹ pendant 6 minutes, puis une rampe de

40°C.min⁻¹ pendant 2 minutes. Cette température a alors été maintenue pendant 2 minutes. Ces rampes de température ont été obtenues par application de courants directs pulsés définis sur 14 périodes de 3,2 ms, dont 12 périodes de pulses et 2 périodes de non pulses. La matrice a alors été refroidie au sein de la chambre du
5 SPS. La batterie ainsi obtenue a ensuite été polie sur papier abrasif pour enlever le film de Papyex® résiduel.

On a obtenue une batterie « tout solide » de diamètre 8 mm et d'épaisseur totale de 1630 µm, ladite batterie étant constituée d'une couche d'un matériau composite d'électrode positive de 380 µm d'épaisseur, d'une couche intermédiaire
10 d'électrolyte solide de 500 µm d'épaisseur et d'une couche d'un matériau d'électrode négative de 750 µm d'épaisseur.

Dans cette batterie, le rapport de masse électrode positive/électrode négative est de 0,5 pour des compositions d'électrodes renfermant 25 % en masse de matériau actif d'électrode $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 65 % en masse d'électrolyte
15 $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ et 15 % en masse de carbone Super P ®.

Cette batterie a ensuite été soumise à des tests électrochimiques comme décrit ci-dessus à l'exemple 2.

La figure 5 annexée représente les courbes électrochimiques de la batterie ainsi obtenue à différents régimes et différentes fenêtres de potentiel (1-2,2V et
20 1-2,4V. Sur cette figure, le potentiel V (Li^+/Li) est fonction de la capacité (en mAh/g) et de la quantité de lithium inséré par mole de matière active à la cathode : la courbe en trait noir correspond au cyclage effectué à 120°C (1 cycle à C/20 entre 1 et 2,2V), les courbe en trait gris clair correspondent aux cyclages effectués à 120°C (3 cycles à C/10 entre 1 et 2,2V) et enfin les courbes en trait noir interrompu
25 par des croix correspondent aux cyclages effectués à 120°C (1 cycle à C/20 entre 1 et 2,4V).

Exemple 5 : Préparation d'une batterie Li-ion « tout solide » selon le procédé de l'invention

Dans cet exemple on a préparé une batterie de diamètre 8 mm dans laquelle
30 le rapport de masse électrode positive/électrode négative était de 1,0 pour des compositions d'électrodes renfermant 42,5 % en masse de matériau actif d'électrode, 42,5 % en masse d'électrolyte et 15 % en masse d'agent générant une conductivité électronique.

Cette batterie était constituée :

- d'une électrode positive et d'une électrode négative constituées de 0,021 g de LVP ayant une granulométrie moyenne de 30-40 μm , de 0,021 g de LAG ayant une granulométrie moyenne de 5-10 μm et de 0,0075 g de noir de carbone vendu sous la dénomination commerciale Super P® par la société Timcal ayant une
5 granulométrie moyenne de 50-100 nm. Le mélange de ces ingrédients a été broyé manuellement dans un mortier en agate pendant 20 minutes ;

- d'un électrolyte solide constitué de 0,06 g de LAG ayant une granulométrie moyenne de 5-10 μm .

Les différents mélanges constituant l'électrode positive, l'électrolyte et
10 l'électrode négative ont ensuite été placés successivement dans une matrice en carbone graphite (grade 2333, société Carbone Lorraine), de 8 mm de diamètre, et dont l'intérieur a été protégé par un film de graphite flexible vendu sous la dénomination commerciale Papyex® par la société Carbone Lorraine. La matrice a ensuite été fermée par des pistons symétriques constitués également de carbone
15 graphite de grade 2333 puis introduite dans la chambre d'une machine SPS vendue sous la dénomination commerciale Dr Sinter 2080® par la société Sumitomo Inc., qui a alors été mise sous vide secondaire. La mise en forme de la batterie a alors eu lieu en appliquant deux rampes, à savoir une rampe en pression et une rampe en température. Une pression de 100 MPa a été atteinte en trois minutes et maintenue
20 pendant le reste de la synthèse (7 minutes). Une température de 680°C a été atteinte en 2 étapes : une rampe de 100°C.min⁻¹ pendant 6 minutes, puis une rampe de 40°C.min⁻¹ pendant 2 minutes. Cette température a alors été maintenue pendant 2 minutes. Ces rampes de température ont été obtenues par application de courants directs pulsés définis sur 14 périodes de 3,2 ms, dont 12 périodes de pulses et 2
25 périodes de non pulses. La matrice a alors été refroidie au sein de la chambre du SPS. La batterie ainsi obtenue a ensuite été polie sur papier abrasif pour enlever le film de Papyex® résiduel.

On a obtenue une batterie « tout solide » de diamètre 8 mm et d'épaisseur totale de 1240 μm , ladite batterie étant constituée d'une couche d'un matériau
30 composite d'électrode positive de 415 μm d'épaisseur, d'une couche intermédiaire d'électrolyte solide de 410 μm d'épaisseur et d'une couche d'un matériau d'électrode négative de 415 μm d'épaisseur.

Dans cette batterie, le rapport de masse électrode positive/électrode négative est de 1 pour des compositions d'électrodes renfermant 42,5 % en masse de
35 matériau actif d'électrode $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 42,5 % en masse d'électrolyte $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ et 15 % en masse de carbone Super P ®.

Cette batterie a ensuite été soumise à des tests électrochimiques comme décrit ci-dessus à l'exemple 2.

La figure 6 annexée représente les courbes électrochimiques de la batterie ainsi obtenue à 120°C, à différents régimes. Sur cette figure, le potentiel V est
5 fonction de la quantité de lithium inséré par mole de matière active (trait en gris clair : cycles à C/32 ; trait en noir : cycles à C/20).

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une batterie tout solide Li-ion à corps monolithique comprenant au moins une couche d'un matériau composite d'électrode négative, au moins une couche d'un matériau composite d'électrode positive, lesdites couches étant séparées l'une de l'autre par au moins une couche intermédiaire d'un électrolyte solide, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- la préparation d'un mélange pulvérulent (MP1) comprenant au moins une poudre de matériau actif d'électrode négative, au moins une poudre d'un électrolyte solide, et au moins un agent générant une conductivité électronique ;

- la préparation d'un mélange pulvérulent (MP2) comprenant au moins une poudre de matériau actif d'électrode positive à base de lithium, au moins une poudre d'un électrolyte solide, et au moins un agent générant une conductivité électronique ;

et étant caractérisé en ce que :

- l'assemblage de la batterie est réalisé en une seule étape par superposition d'au moins une couche de mélange MP1 et d'au moins une couche de mélange MP2, lesdites couches étant séparées l'une de l'autre par au moins une couche intermédiaire d'un électrolyte solide sous forme pulvérulente, et frittage simultané des trois couches à une pression d'au moins 20 MPa, sous courant pulsé,

- l'électrolyte solide sous forme pulvérulente présente une granulométrie inférieure ou égale à 5 μm ,

- la teneur en électrolyte solide dans chacun des mélanges MP1 et MP2 varie indépendamment de 10 à 80 % en masse,

- la teneur en agent générant une conductivité électronique dans chacun des mélanges MP1 et MP2 varie indépendamment de 2 à 25 % en masse, et

- la teneur en matériau actif d'électrode dans chacun des mélanges MP1 et MP2 varie indépendamment de 20 à 85 % en masse.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la granulométrie des poudres d'électrolytes solides utilisables dans les mélanges MP1 et MP2 et dans la couche intermédiaire d'électrolyte est inférieure à la granulométrie des autres composants pulvérulents présents dans les mélanges MP1 et MP2.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la granulométrie des poudres d'électrolyte solide est inférieure ou égale à 1 μm .

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la granulométrie moyenne des mélanges MP1 et MP2 varie indépendamment de 1 à 10 μm .

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la granulométrie du mélange MP1 est sensiblement identique à la granulométrie du mélange MP2.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau actif d'électrode négative est choisi parmi les phosphates de lithium, les oxydes de titane et de lithium, les phosphates de niobium, le silicium et le graphite de carbone.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le matériau actif d'électrode négative est un phosphate de lithium choisi parmi $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, et leurs mélanges.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les électrolytes solides sont choisis parmi les phosphates de lithium de formule générale $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ et $0 < x < 1$.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les phosphates de lithium sont choisis parmi $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les trois couches constituant la batterie renferment le même électrolyte.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'électrolyte solide présent dans le mélange MP1 est différent de l'électrolyte solide présent dans le mélange MP2, et en ce que la couche de mélange MP1 renferme au moins un électrolyte solide E1, la couche de mélange MP2 renferme au moins un électrolyte solide E2 différent de E1 et la couche d'électrolyte séparant les couches des mélanges MP1 et MP2 est constituée d'au moins une couche d'électrolyte E1 en contact avec la couche de mélange MP1 et d'au moins une couche d'électrolyte E2 en contact avec la couche de mélange MP2.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en électrolyte solide dans chacun des mélanges varie de préférence de 10 à 80 % en masse.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau actif d'électrode positive est choisi parmi les phosphates de lithium.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les phosphates de lithium utilisables à titre de matériau actif d'électrode positive sont choisis
5 parmi LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , LiNiPO_4 et leurs mélanges.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en matériau actif d'électrode dans chacun des mélanges MP1 et MP2 varie indépendamment de 20 à 85 % en masse.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau actif d'électrode négative, le ou les électrolyte(s) solide(s) et le matériau actif d'électrode positive sont choisis parmi
10 les phosphates de lithium.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent générant une conductivité électronique est choisi
15 parmi les matériaux carbonés, les métaux et les nitrures.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent générant une conductivité électronique est un matériau carboné sous forme de particules de granulométrie nanométrique.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en agent générant une conductivité électronique varie de 2 à 25 % massique.
20

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le frittage est réalisé sous vide primaire ou secondaire, sous
25 atmosphère d'argon ou d'azote.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le frittage est réalisé à une pression de 100 MPa.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température maximale de frittage varie de 500 à 1000°C.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le frittage est réalisé sous vide secondaire, à une pression de 100 MPa environ, à une température maximale comprise entre 600 et 700°C, maintenue pendant une durée de 2 à 4 minutes.
30

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'intensité du courant pulsé varie de 10 à 8000 A et en ce que la durée de chaque impulsion varie de 1 à 5 ms.

25. Batterie « tout solide » Li-ion obtenue en mettant en œuvre le procédé de
5 préparation défini à l'une quelconque des revendications précédentes, ladite batterie étant caractérisée en ce qu'elle comprend un corps monolithique formé d'au moins 3 couches superposées comme suit :

- au moins une couche d'un matériau composite d'électrode négative comprenant au moins un matériau actif d'électrode négative, au moins un
10 électrolyte solide, et au moins un agent générant une conductivité électronique ;

- au moins une couche d'un matériau composite d'électrode positive comprenant au moins un matériau actif d'électrode positive à base de lithium, au moins un électrolyte solide, et au moins un agent générant une conductivité électronique ;

15 - au moins une couche intermédiaire d'électrolyte solide séparant lesdites couches de matériaux composites d'électrodes négative et positive l'une de l'autre ;
et en ce que :

- la teneur en électrolyte solide dans chacune des couches de matériau composite d'électrode varie indépendamment de 10 à 80 % en masse ;

20 - la teneur en agent générant une conductivité électronique dans chacune des couches de matériau composite d'électrode varie indépendamment de 2 à 25 % en masse ; et

- la teneur en matériau actif d'électrode dans chacune des couches de matériau composite d'électrode varie indépendamment de 20 à 85 % en masse.

25 26. Batterie selon la revendication 25, caractérisée en ce que l'épaisseur de chacune des couches d'électrode varie, indépendamment l'une de l'autre, de 30 à 800 μm .

27. Batterie selon la revendication 25 ou 26, caractérisée en ce que l'épaisseur de la couche intermédiaire d'électrolyte varie de 10 à 500 μm .

1 / 3

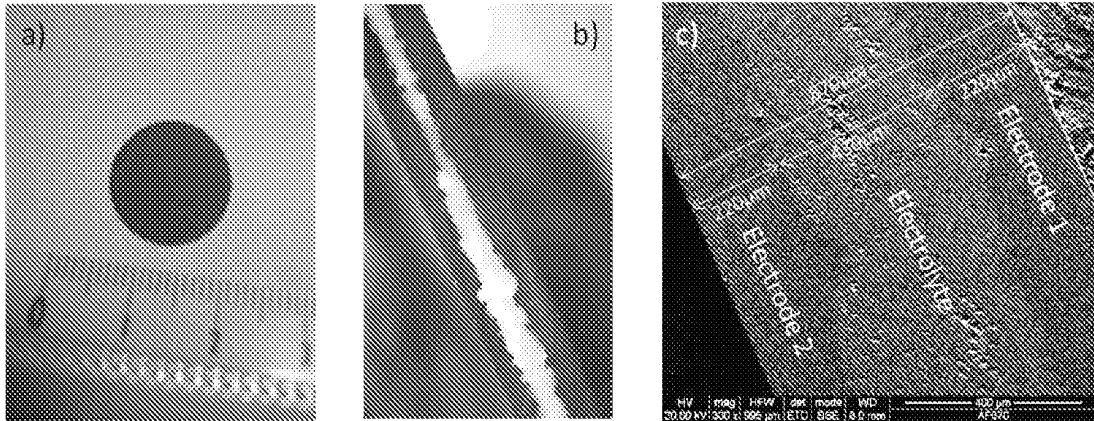
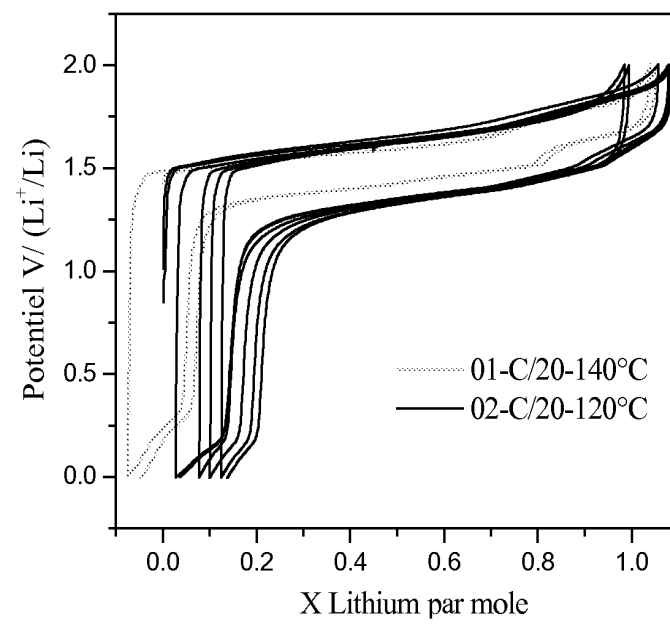
FIGURE 1**FIGURE 2**

FIGURE 3

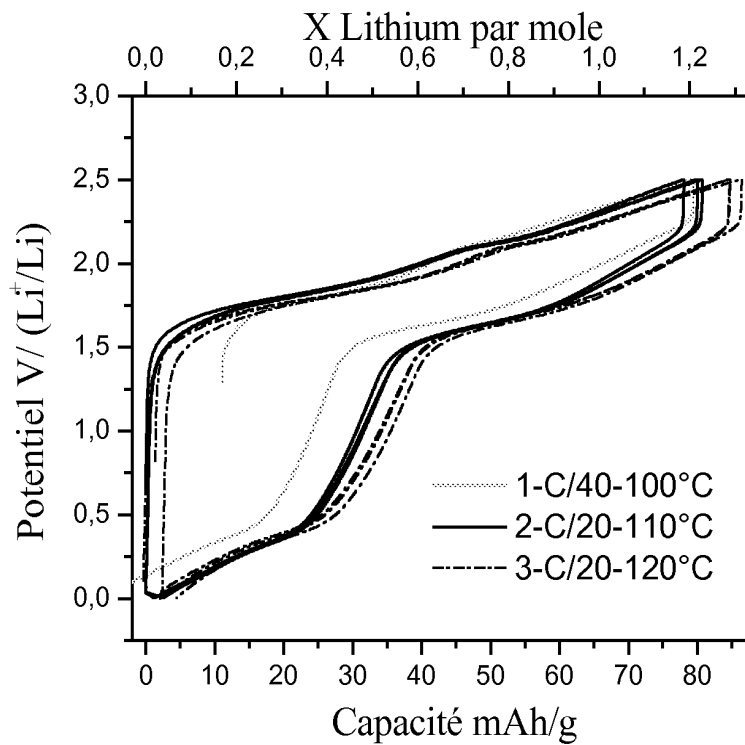
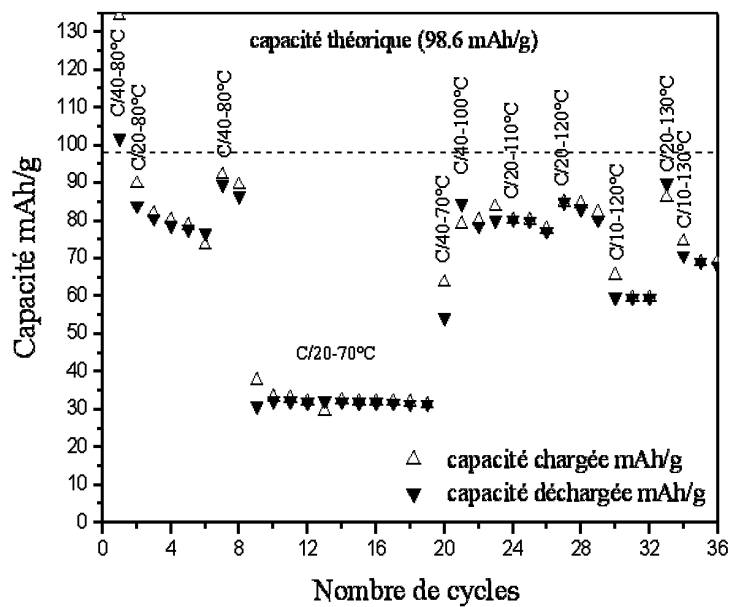
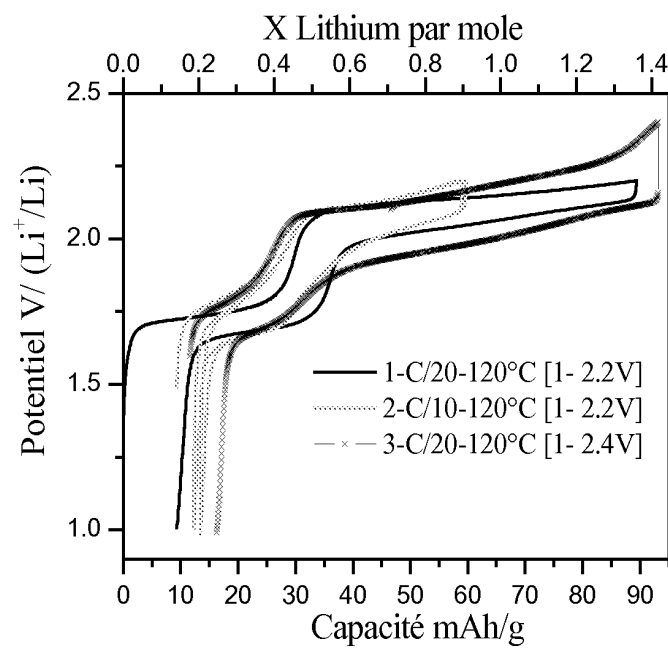
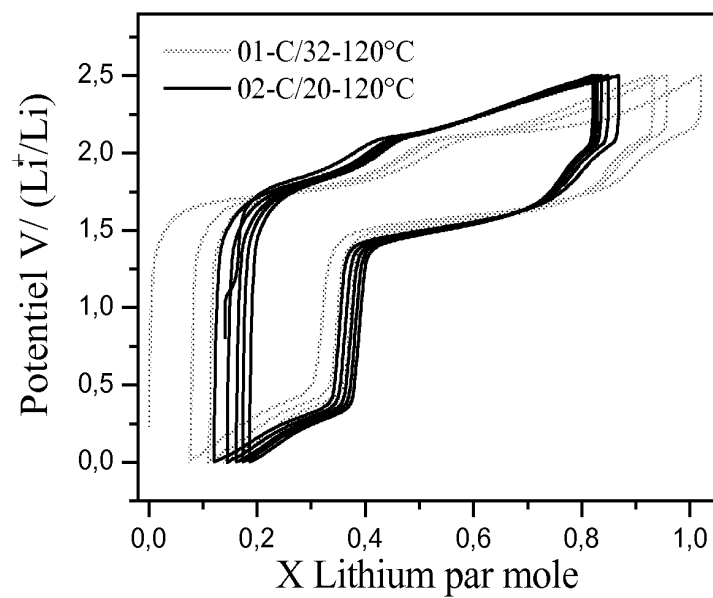


FIGURE 4



3 / 3

FIGURE 5**FIGURE 6**



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 735929
FR 1051149

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 2 086 038 A1 (OHARA KK [JP]) 5 août 2009 (2009-08-05)	25-27	H01M10/38
Y	* colonne 7, ligne 15-17,30-37,44-47 - colonne 10, ligne 28-29 * * colonne 11, ligne 3-6 *	1-24	
Y,D	XU X ET AL: "Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER, KIDLINGTON, GB LNKD- DOI:10.1016/J.MATERRESBULL.2007.08.007, vol. 43, no. 8-9, 4 août 2008 (2008-08-04) , pages 2334-2341, XP022717580 ISSN: 0025-5408 [extrait le 2008-06-12] * page 2335 *	1-24	
A,D	NAGATA K ET AL: "All solid battery with phosphate compounds made through sintering process" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH LNKD- DOI:10.1016/J.JPOWSOUR.2007.06.227, vol. 174, no. 2, 6 décembre 2007 (2007-12-06), pages 832-837, XP025917655 ISSN: 0378-7753 [extrait le 2007-12-06] * le document en entier *	1-27	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	FR 2 540 675 A1 (ACCUMULATEURS FIXES [FR]) 10 août 1984 (1984-08-10) * page 2, ligne 9-13,21; revendications 1-13 *	1-27	H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 septembre 2010		Boussard, Nadège	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1051149 FA 735929**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **15-09-2010**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2086038	A1	05-08-2009	JP 2009181921 A	13-08-2009
			US 2009197182 A1	06-08-2009

FR 2540675	A1	10-08-1984	AU 554987 B2	11-09-1986
			AU 2613084 A	03-10-1985
			DE 3466622 D1	05-11-1987
			EP 0116365 A1	22-08-1984
			IN 160165 A1	27-06-1987
			JP 1745577 C	25-03-1993
			JP 4034263 B	05-06-1992
			JP 59148276 A	24-08-1984
			SG 50288 G	26-05-1989
			US 4514473 A	30-04-1985
