

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 16.07.14.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.01.16 Bulletin 16/03.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public — FR.

72 Inventeur(s) : PORTHAULT HELENE et OUKASSI
SAMI.

73 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public.

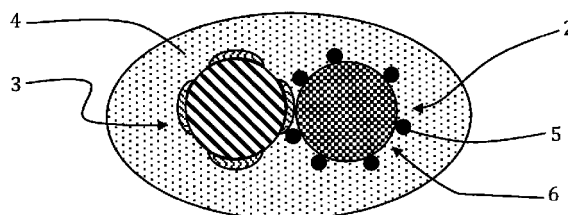
74 Mandataire(s) : CABINET HECKE Société anonyme.

54 BATTERIE FILAIRE ET PROCEDE DE REALISATION D'UNE BATTERIE FILAIRE.

57 Batterie filaire (1) comprenant:
- au moins un premier brin (2) d'un premier type de po-
larité,
- au moins un deuxième brin (3) d'un deuxième type de
polarité, le deuxième type de polarité étant opposé au pre-
mier type de polarité,
- une couche d'électrolyte (4) dans laquelle sont dispo-
sés le premier brin (2) et le deuxième brin (3), la couche
d'électrolyte (4) étant ioniquement conductrice et électriquement
isolante, le premier brin (2) étant connecté ionique-
ment au deuxième brin (3).

Le premier brin (2) est revêtu d'une couche d'espateurs
(5), l'espaceur (5) étant électriquement isolant, l'espaceur
(5) étant configuré pour éviter un contact direct entre le pre-
mier brin (2) et le deuxième brin (3).

La résistance mécanique du matériau formant l'espa-
ceur (5) est supérieure à la résistance mécanique du maté-
riau formant la couche d'électrolyte (4).



Batterie filaire et procédé de réalisation d'une batterie filaire.

Domaine technique de l'invention

5

L'invention est relative à une batterie filaire et à son procédé de réalisation.

État de la technique

10

Depuis quelques années, les besoins en énergie se sont multipliés et de nombreuses recherches sont menées pour, non seulement, améliorer les performances des batteries mais aussi pour optimiser leur architecture, et en particulier pour les miniaturiser. La miniaturisation des batteries représente un

15

enjeu majeur, notamment pour des applications dans l'électronique dite grand public comme le marché des téléphones portables, des tablettes, etc.

Récemment, une nouvelle famille de batterie est apparue : les batteries sous forme de fils, aussi appelées batteries filaires. Ce nouveau type de batterie devrait permettre de répondre aux besoins croissants de miniaturisation et de

20

flexibilité.

Différentes architectures ont été proposées. La première est une architecture coaxiale comme présentée dans les documents WO 03/023880 et US 2014/0011065. L'architecture est organisée autour d'un collecteur de courant central sur lequel sont déposées différentes couches successives pour former la batterie : une première électrode élaborée à partir d'un premier matériau, un électrolyte, une seconde électrode élaborée à partir d'un second matériau, un second collecteur de courant.

25

30

Un autre type d'architecture est décrit dans le document US 2014/0011065 (figure 1) : la batterie filaire comporte plusieurs collecteurs de

courant internes 410 sous la forme de fil, chaque collecteur interne étant recouvert par un matériau d'électrode 420. Les électrodes ainsi obtenues sont disposées parallèlement les unes aux autres puis englobées dans une couche dite de séparation 430. Cette couche permet d'éviter les court-circuits entre les électrodes. Une autre couche de matériau d'électrode 440 est déposée sur la surface externe de la couche de séparation 430. Finalement, un collecteur de courant externe 450 est déposé sur l'ensemble.

Alternativement, les électrodes internes peuvent aussi être enroulées sous la forme de spirales (« Cable-type Flexible Lithium ion Battery Based on Hollow multi-Helix Electrodes », Adv. Mater. 2012, 24, 5192-5197). La spirale présente un espace vide en son milieu, ce qui permet d'améliorer la flexibilité de l'ensemble. L'espace vide peut être rempli par l'électrolyte.

Cependant, ces architectures, avec des électrodes externes, ne permettent pas d'obtenir une grande liberté sur l'équilibrage entre les deux matériaux d'électrode.

Un autre type d'architecture, sans électrode externe, est décrit dans le document US 2012/0009331, et est représenté à la figure 2. Les matériaux d'anode 111 et de cathode 121 sont déposés sur des fils métalliques distincts 120 et 110 afin de former des électrodes. Les électrodes sont ensuite enrobées dans la gaine d'électrolyte.

Afin d'assurer l'isolation électrique entre les fils, les électrodes d'une même polarité sont recouvertes, en plus, individuellement d'une couche d'électrolyte 131. Celle-ci permet d'assurer à la fois l'isolation électrique et la conductivité ionique entre les matériaux d'électrode. Tous les fils sont ensuite englobés dans une même gaine d'électrolyte 132 pour former la batterie filaire finale.

Même si une telle structure permet d'améliorer l'équilibrage entre les matériaux d'électrode, la structure ne permet pas d'assurer l'absence de courts-circuits lors de l'assemblage des fils. Ceux-ci ne peuvent donc pas être serrés de façon importante. Cette structure n'est de ce fait pas encore suffisamment compacte

pour obtenir, à la fois, une bonne miniaturisation et, en même temps, une forte capacité.

5 Objet de l'invention

L'invention a pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur et, en particulier, de proposer une batterie filaire présentant une meilleure tenue aux contraintes mécaniques, principalement en compression et en flexion, en se
10 préservant des courts-circuits.

Cet objet est atteint par une batterie filaire comprenant :

- au moins un premier brin d'un premier type de polarité,
- au moins un deuxième brin d'un deuxième type de polarité, le deuxième
15 type de polarité étant opposé au premier type de polarité,
- une couche d'électrolyte dans laquelle sont disposés le premier brin et le deuxième brin, la couche d'électrolyte étant ioniquement conductrice et électriquement isolante, de sorte que le premier brin soit connecté ioniquement au deuxième brin.

20 Le premier brin est revêtu d'au moins un espaceur, l'espaceur étant électriquement isolant, l'espaceur étant configuré pour éviter un contact direct entre le premier brin et le deuxième brin de polarité opposée.

La résistance mécanique du matériau formant l'espaceur est supérieure à la résistance mécanique du matériau formant la couche d'électrolyte.

25

Cet objet est également atteint par un procédé de réalisation d'une batterie filaire comprenant les étapes successives suivantes :

- fournir au moins un premier brin d'un premier type de polarité, et au moins un deuxième brin d'un deuxième type de polarité, le deuxième type
30 de polarité étant opposé au premier type de polarité,

- disposer le premier brin et le deuxième brin, dans une couche d'électrolyte, ioniquement conductrice et électriquement isolante, le premier brin étant connecté ioniquement au deuxième brin.

Le premier brin est revêtu d'au moins un espaceur, l'espaceur étant
5 électriquement isolant, l'espaceur étant configuré pour éviter tout contact électrique direct entre le premier brin et le deuxième brin.

La résistance mécanique du matériau formant l'espaceur est supérieure à la résistance mécanique du matériau formant la couche d'électrolyte.

10

Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention
15 donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

- les figures 1 et 2 représentent, de manière schématique, en coupe, des batteries filaires selon l'art antérieur,
- les figures 3 à 9 représentent, de manière schématique, en coupe, des
20 batteries filaires selon différents modes de réalisation de l'invention.

Description d'un mode de réalisation préférentiel de l'invention

25 La batterie sous forme de fil, ou batterie filaire 1, comprend :

- au moins un premier brin 2 d'un premier type de polarité,
- au moins un deuxième brin 3 d'un deuxième type de polarité, le deuxième type de polarité étant opposé au premier type de polarité,
- une gaine ou couche d'électrolyte 4 dans laquelle sont disposés le premier
30 brin 2 et le deuxième brin 3, ladite couche d'électrolyte étant conductrice des

ions et électriquement isolante, de sorte que le premier brin 2 soit connecté ioniquement au deuxième brin 3.

Comme illustré à la figure 3, le premier brin 2 de la batterie filaire 1, selon l'invention, est, en plus, revêtu d'au moins un espaceur 5.

L'espaceur 5 est configuré pour éviter un contact direct entre le premier brin 2 et le deuxième brin 3.

L'espaceur 5 permet de maintenir un espacement minimal entre le premier brin 2 et le deuxième brin 3.

Préférentiellement, l'espaceur 5 a une épaisseur comprise entre 10nm et 10 μ m.

L'espaceur 5 est électriquement isolant pour éviter tout contact électrique entre le premier brin 2 et le deuxième brin 3, de polarités opposées, de manière à éviter les court-circuits entre les deux brins.

Préférentiellement, l'espaceur 5 est ioniquement conducteur, ce qui permet d'accroître les échanges ioniques entre le premier brin 2 et le deuxième brin et donc d'améliorer les performances de la batterie.

20

Le matériau formant l'espaceur 5 est différent de celui formant la couche d'électrolyte 4.

Préférentiellement, l'espaceur 5 est en céramique.

25 Le matériau formant l'espaceur 5 est, préférentiellement, choisi parmi $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ge}_z(\text{PO}_4)_3$ (LAGP), $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ (LATP), $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_z$ (LLTO), Li_3PO_4 , oxynitride de lithium et de phosphore (LiPON), Al_2O_3 sous forme nanométrique par exemple.

30 Selon un autre mode de réalisation, l'espaceur 5 est en polymère.

Le matériau polymère formant l'espaceur 5 est choisi parmi le polystyrène (PS), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polychlorure de vinyle (PVC), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polycarbonates (PC), ou le polyméthacrylate de méthyl (PMMA).

5

Préférentiellement, la résistance mécanique du matériau formant l'espaceur 5 est supérieure à celle du matériau formant la couche d'électrolyte 4.

Par résistance mécanique, on entend la résistance du matériau à une déformation induite par une contrainte mécanique.

10 La résistance mécanique d'un matériau peut être caractérisée par le module d'Young dudit matériau.

Pour résister aux contraintes mécaniques, on choisit, avantageusement, des espaceurs ayant un module d'Young supérieur voire très supérieur à celui de l'électrolyte.

15 Par supérieur, on entend que le module d'Young de l'espaceur est au moins 100 fois supérieur au module d'Young de la couche d'électrolyte.

Par très supérieur, on entend que le module d'Young de l'espaceur est au moins 1000 fois supérieur au module d'Young de la couche d'électrolyte.

20 Ainsi, la batterie filaire pourrait être réalisée avec un espaceur en LiPON, présentant un module d'Young de 80GPa, et l'électrolyte pourrait être réalisé à l'aide d'une matrice inorganique de type ionogel à base de silicate, présentant un module d'Young inférieur à 0.001GPa.

25 Dans un autre exemple, l'espaceur pourrait être en alumine Al_2O_3 , présentant un module d'Young compris entre 380 et 490GPa, et l'électrolyte pourrait être réalisé à l'aide d'une matrice polymère de type polyéthylène ayant un module d'Young compris en 0.2 et 0.7GPa.

Avantageusement la dureté du matériau formant l'espaceur 5 est supérieure à
30 la dureté du matériau formant la couche d'électrolyte 4.

Par dureté supérieure, on entend que l'espaceur 5 est plus dur : il s'oppose à la pénétration de l'autre brin pour éviter un court-circuit. Avantageusement, il résiste mieux aux contraintes de torsion, de cisaillement. L'espaceur 5 présente une bonne tenue mécanique lorsqu'il est sollicité en torsion et/ou en compression par exemple.

L'espaceur 5 présente une très faible déformation mécanique sous la contrainte : une pression importante peut être exercée lors de l'assemblage des brins.

Contrairement à une structure classique comprenant des brins recouverts uniquement d'une couche d'électrolyte pour assurer l'isolation électrique, ce type d'architecture permet de mieux résister aux contraintes mécaniques, notamment en compression et/ou en flexion. Les brins peuvent être serrés fortement entre eux, sans risque de déformer, de détériorer l'espaceur. Des structures compactes sont ainsi obtenues tout en limitant considérablement le risque de court-circuit.

Selon un mode de réalisation préférentiel, l'espaceur 5 ioniquement conducteur et électriquement isolant est un film continu, recouvrant totalement la surface du premier brin 2. L'espaceur 5 permet les échanges ioniques entre le premier brin 2 et la couche d'électrolyte 4.

Préférentiellement, le film mince recouvrant le premier brin 2 est muni au moins d'une ouverture 6 traversante, notamment lorsqu'il n'est pas conducteur ionique, pour permettre le contact de la couche électrolytique avec le premier brin 2 et les échanges ioniques entre les brins de polarité opposée.

Préférentiellement, le film mince est pourvu d'une pluralité d'ouvertures 6 traversantes et/ou le film présente des discontinuités.

Selon un mode de réalisation préférentiel, le premier brin 2 est revêtu d'une pluralité d'espaceurs 5 de manière à former une couche d'espaceurs 5.

Les espaceurs 5 sont, avantageusement, disposés sur l'ensemble du premier brin 2, i.e. sur toute la longueur et sur toute la circonférence de la surface extérieure du premier brin 2, ce qui permet de maintenir un espacement minimal entre le premier brin 2 et le deuxième 3 en tout point du premier brin 2.

Préférentiellement, la couche d'espaceurs 5 est munie au moins d'une ouverture 6 traversante, laissant accessible au moins une partie de la surface extérieure du premier brin 2. L'ouverture 6 est, avantageusement, remplie par l'électrolyte. Le premier brin 2 est en contact avec la couche d'électrolyte 5 et l'espaceur 5.

Le trou traversant permet un contact direct le premier brin 2 et l'électrolyte, ce qui améliore les performances de la batterie.

Préférentiellement, la couche d'espaceurs 5 présente plusieurs ouvertures 6 traversantes, à la fois sur le périmètre et sur la longueur du premier brin 2.

Les ouvertures 6 sont, avantageusement, réparties de manière homogène sur l'ensemble de la surface du premier brin 2 pour permettre les échanges ioniques sur l'ensemble de la longueur du brin.

Selon un mode de réalisation préférentiel, représenté sur la figure 3, la couche d'espaceurs 5 est une couche de particules, les particules étant espacées les unes des autres de manière à former des ouvertures 6. Les particules sont dissociées mécaniquement les unes des autres.

Les particules forment les espaceurs 5.

Les espaces entre les particules forment les ouvertures 6 traversantes de la couche d'espaceurs.

Préférentiellement, le diamètre des particules peut varier de 10nm à 10 μ m, selon l'espacement final souhaité entre les brins de polarité opposée.

Selon un autre mode de réalisation, et comme représenté sur la figure 4, la couche d'espaceurs 5 est formé d'une pluralité d'ilots, aussi appelés plots, espacés les uns des autres par les ouvertures 6, de manière à laisser accessible par l'électrolyte une partie de la surface extérieure du premier brin 2.

- 5 Les ilots de matériau du film mince forment les espaceurs 5.
Les espaces entre les ilots forment les ouvertures 6 traversantes de la couche d'espaceurs.

- 10 L'utilisation d'une couche d'espaceurs 5 discontinue, et formée par une pluralité de plots ou de particules distincts, permet d'améliorer les caractéristiques de flexion du brin, de manière à limiter les risques de délamination de la couche d'espaceurs 5 par rapport au brin 2 risquant d'induire des courts-circuits.

- 15 Les espaces entre les plots ou entre les particules sont remplis par la couche d'électrolyte 4 pour améliorer les échanges ioniques et donc les performances de la batterie.

- 20 La couche d'électrolyte 4 est disposée de façon à séparer le premier brin du deuxième brin : elle est disposée entre les deux brins. Le premier brin 2 est connecté ioniquement au deuxième brin 3, via la couche d'électrolyte 4 ioniquement conductrice.

- 25 Préférentiellement, la couche d'électrolyte 4 enrobe le premier brin 2 et le deuxième brin 3 : le premier brin et le deuxième brin sont, avantageusement, noyés dans la couche d'électrolyte 4. La couche d'électrolyte 4 forme une gaine d'électrolyte autour des deux brins. Elle forme un étui protégeant, à la fois, les brins et, en même temps, assurant la conduction ionique entre les brins.

Les brins sont positionnés au sein de la batterie filaire.

- 30 Le matériau de la couche d'électrolyte 4 doit être isolant électronique et conducteur ionique.

Il doit présenter, avantageusement, de bonnes propriétés de flexibilité pour conférer de bonnes propriétés mécaniques à la batterie filaire.

Avantageusement, la couche d'électrolyte 4 est en contact avec au moins une partie de la surface extérieure de chaque brin afin de former la jonction ionique entre lesdits brins.

L'électrolyte 4 est, avantageusement, un électrolyte solide.

Avantageusement, l'électrolyte 4 est un électrolyte de type polymère, par exemple de type gel, ou inorganique.

L'électrolyte 4 est, par exemple, formé par une matrice polymère ou inorganique, ladite matrice comportant des pores remplis d'une solution comprenant au moins un sel de lithium ou de sodium, selon le type de batterie désirée.

La matrice donne les propriétés mécaniques au système, et la solution, donne les propriétés électrochimiques au système.

La matrice peut, à titre d'exemple, être un polymère de type oxyde de polyéthylène (PEO), bisphénol A éthoxylate diméthacrylate (BEMA), polyfluorure de vinylidène (PVDF), polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polyacrylonitrile (PAN), polyfluorure de vinylidène hexafluoropropylène (PVDF-HFP), ou un matériau inorganique, à base de silice, formé à partir de tétraéthyle orthosilicate (TEOS), de méthyltriméthoxysilane (MTMS), de tétraméthylorthosilicate (TMOS), de triéthoxyvinylsilane (TEVOS) ou d'un mélange de ces alcoxydes de silicium.

Une matrice inorganique est, avantageusement, obtenue par une méthode sol-gel.

Le liquide peut être un solvant classique type carbonate propylène carbonate (PC), diméthyl carbonate (DMC), diéthylcarbonate (DEC), éthylène carbonate (EC), ou encore un liquide ionique de la famille des anions

piperidinium, imidazolium, pyrrolidinium, pyridinium ou ammonium, associés aux cations de type bis(trifluoromethanesulfonyl)imide TFSI⁻, bis(fluorosulfonyl)imide FSI⁻, acétate CH₃COO⁻, bis(oxalate)borate B(O₄C₂)₂⁻, bromure Br⁻, chlorure Cl⁻, iodure I⁻, tetrachloroaluminate Cl⁻:AlCl₃,
 5 hexafluorophosphate PF₆⁻, tétrafluoroborate BF₄⁻, dicyanamide N(CN)₂⁻, éthylphosphonate (C₂H₅O)(H)PO₂⁻, methylphosphonate (CH₃O)(H)PO₂⁻, sulfate d'hydrogène HSO₄⁻, methanesulfonate CH₃SO₃⁻, trifluoromethanesulfonate CF₃SO₃⁻.

Il peut aussi s'agir d'un mélange de solvants, d'un mélange de liquides ioniques
 10 ou d'un mélange de solvants et liquides ioniques.

Dans le cas d'une batterie au lithium, l'électrolyte conducteur contient au moins un sel de lithium pour former des ions Li⁺.

Le sel de lithium peut être choisi parmi le groupe LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄,
 15 LiPF₆, LiAsF₆, LiFSI, LiTFSI, etc. ou être un mélange de ces sels.

Dans le cas d'une batterie au sodium, l'électrolyte conducteur contient au moins un sel de sodium pour former des ions Na⁺.

Selon un mode de réalisation préférentiel, au moins le premier brin 2 ou le
 20 deuxième brin 3 est formé d'un fil métallique, recouvert d'un matériau d'électrode. Le fil métallique est configuré pour former un collecteur de courant.

Le matériau d'électrode recouvre, avantageusement, la surface extérieure du fil métallique, sur toute la longueur du fil métallique.

25 Selon un autre mode de réalisation préférentiel, les deux brins 2, 3 sont formés d'un fil métallique recouvert d'un matériau d'électrode.

Le premier brin 2 est formé d'un premier collecteur de courant 7 recouvert d'un premier matériau d'électrode 8.

Le deuxième brin 3 est formé d'un deuxième collecteur de courant 9 recouvert
 30 d'un deuxième matériau d'électrode 10.

Les collecteurs de courant 7, 9 sont, préférentiellement, en Cu, Ni, Ti, Al, Au, Ag, Ta, Ba, Cr, W ou un mélange d'au moins deux de ces métaux. Les collecteurs de courant peuvent encore être en acier inoxydable.

Il peut aussi s'agir d'un super-alliage. Par exemple, il peut s'agir d'un super-
5 alliage contenant une grande quantité de nickel et/ou de chrome de la marque Inconel ® ou d'un type similaire.

Le fil métallique, formant le collecteur de courant, a un diamètre pouvant varier du micromètre au millimètre.

10 Les collecteurs de courant 7, 9 peuvent aussi être des fils de type isolant métallisés. Avantageusement, la couche métallique ne présente pas de fragilité mécanique : il n'y a pas d'apparition de fissure ou de délaminage lors de la flexion et/ou de la torsion de la batterie filaire.

15 Préférentiellement, les collecteurs de courant 7, 9 sont sous la forme de fils et présentent une section circulaire. Selon d'autres alternatives, les collecteurs de courant 7, 9 peuvent présenter des sections de géométrie variable, ainsi une section cubique ou hexagonale peut être envisagée.

20 De même, la surface extérieure du collecteur de courant 7, 9 peut être modifiée afin d'améliorer l'adhésion du matériau d'électrode 8, 10 sur le collecteur de courant 7, 9. Ainsi, elle peut être rendue plus rugueuse ou plus lisse, ou encore, elle peut être fonctionnalisée par exemple grâce au dépôt d'une couche d'accroche.

25

Le matériau d'électrode 8, 10 est, avantageusement, un matériau électrochimiquement actif vis-à-vis des ions échangés entre le premier brin 2 et le deuxième brin 3.

Préférentiellement, les ions échangés entre le premier brin 2 et le deuxième 3
30 sont des ions lithium ou sodium.

Le matériau d'électrode est, avantageusement, électrochimiquement actif vis-à-vis des ions lithium ou sodium.

Les matériaux envisagés, dans le cas du lithium, sont les matériaux classiquement utilisés pour les batteries lithium tels que des matériaux d'intercalation du lithium du groupe LiMO tels que LiCoO_2 , LiFeO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 \leq x \leq 0.5$ et $M = \text{Ni, Co, Fe, Ti, etc.}$, LiCoPO_4 , LiFePO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ou encore S, des métaux tels que Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni, Fe, Bi, Sb, Co, ainsi que des alliages, des oxydes Me_xO_y , des sulfures Me_xS_y ou des complexes de ces métaux tels que MF, MF_2 etc.

Les matériaux d'électrode 8, 10 sont choisis de façon à conférer au premier matériau d'électrode 8 un premier type de polarité, et au deuxième matériau d'électrode 10 un deuxième type de polarité. Les polarités inversées, aussi appelées polarités opposées, permettent de former un matériau d'anode et un matériau de cathode.

Le matériau du premier brin 2 peut être un matériau d'anode et le matériau du deuxième brin 3 peut être un matériau de cathode.

Selon un autre mode de réalisation, le matériau du premier brin 2 peut être un matériau de cathode et le matériau du deuxième brin 3 peut être un matériau d'anode.

Le matériau d'électrode 8, 10 a une épaisseur comprise entre 100nm et 100 μm . L'épaisseur du matériau, couplée à la longueur du fil du collecteur de courant 7, 9, permet de déterminer la capacité de la batterie.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, et comme représenté à la figure 5, les brins 2, 3 sont uniquement formés d'un matériau conducteur électronique. Ce matériau joue à la fois le rôle de collecteur de courant et de matériau d'électrode.

Selon un mode de réalisation préférentiel, au moins le premier brin ou le deuxième brin est en lithium. Un fil ou brin en lithium peut être directement utilisé comme anode dans le montage d'une batterie filaire au lithium, par exemple.

- 5 Selon un autre mode de réalisation, dans le cas d'une batterie au sodium, au moins le premier brin 2 ou le deuxième brin 3 est en sodium.

- 10 Selon un autre mode de réalisation, le premier brin 2 ou le deuxième brin 3 est formé d'un collecteur de courant recouvert d'un matériau d'électrode et l'autre brin est formé uniquement d'un matériau conducteur électronique jouant à la fois le rôle de collecteur de courant et de matériau d'électrode.

- 15 Avantageusement, la batterie filaire 1 comporte une pluralité de brins de chaque polarité. Le nombre de ces brins dépend notamment de la taille de la batterie et de sa capacité

- 20 Le nombre de brins de première polarité et le nombre de brins de deuxième polarité est soit égal, ce qui permet de former des paires de brins anode/cathode, soit différent en fonction de l'équilibrage anode/cathode souhaité.

Les espaceurs 5 sont, avantageusement, disposés sur au moins l'ensemble des brins d'un même type de polarité.

- 25 Selon un autre mode de réalisation, le premier brin 2 et le deuxième brin 3 sont chacun revêtus d'au moins un espaceur.

- 30 Comme représenté sur la figure 6, les espaceurs sont disposés sur au moins une partie des brins de polarité opposée. Une partie de la surface des premiers 2 et deuxième 3 brins est recouverte d'une couche d'espaceurs de sorte que les brins de polarités opposées ne soient pas directement en contact.

Les espaceurs peuvent également être disposés sur tous les brins quelle que soit leur polarité.

Selon un autre mode de réalisation particulier, les espaceurs 5, 5
préférentiellement sous forme de particules, peuvent aussi être disséminés dans l'ensemble de l'électrolyte 4, pour conférer des propriétés particulières à la batterie (mécaniques, électrochimiques, etc.).

Les figures 6 à 8 représentent différentes architectures possibles pour une 10
batterie filaire 1 comportant plusieurs brins de polarités opposées : un premier groupe de brins d'un premier type de polarité et un deuxième groupe de brins d'un deuxième type de polarité, le deuxième type de polarité étant opposé au premier type de polarité.

15 Comme représenté sur la figure 7, les brins d'une même polarité peuvent être disposés côte à côte afin de former un premier plan de brins du premier type de polarité. Les brins de polarité opposée sont également disposés côte à côte afin de former un deuxième plan de brins du deuxième type de polarité.

Le premier plan et le deuxième plan sont ensuite empilés. D'autres plans 20
peuvent être ajoutés en alternant les plans de polarité opposée.

Selon un autre mode de réalisation, comme représenté sur la figure 8, chaque brin d'un type de polarité est entouré de quatre brins de polarité opposée afin de former un quadrillage de brins.

25

Selon un autre mode de réalisation, comme représenté sur la figure 9, les brins du premier type de polarité sont entourés par 6 brins du deuxième type de polarité. Vu en coupe, les 6 brins du deuxième type de polarité forment un hexagone autour du brin du premier type de polarité.

30

Cette architecture permet de modifier et d'optimiser l'agencement et le nombre de brins de la batterie filaire afin d'améliorer les performances de la batterie tout en conservant de faibles dimensions de batterie.

- 5 La batterie filaire 1 peut être réalisée selon le procédé de réalisation suivant :
- fournir au moins un premier brin 2 d'un premier type de polarité, et au moins un deuxième brin 3 d'un deuxième type de polarité, le deuxième type de polarité étant opposé au premier type de polarité,
 - enrober le premier brin 2 et le deuxième brin 3, dans une couche
- 10 d'électrolyte 4, ioniquement conductrice et électriquement isolante, le premier brin 2 étant connecté ioniquement au deuxième brin 3, via la couche d'électrolyte 4.

Le premier brin 2 est revêtu d'au moins un espaceur 5, l'espaceur 5 étant électriquement isolant, l'espaceur 5 étant configuré pour éviter un contact

15 électrique direct entre le premier brin 2 et le deuxième brin 3.

La résistance mécanique du matériau formant l'espaceur 5 est supérieure à la résistance mécanique du matériau formant la couche d'électrolyte 4.

Pour former les brins 2, 3, le matériau d'électrode 8, 10 peut être déposé sur le

20 collecteur de courant 7, 9 par des techniques classiques de dépôt de couches minces. Il peut s'agir, par exemple, de techniques de dépôts sous vide comme le dépôt physique en phase vapeur « PVD », le dépôt chimique en phase vapeur « CVD », le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression « LPCVD », le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma « PECVD »

25 l'évaporation thermique. Il peut encore s'agir de techniques de dépôt en voie humide comme le trempage-retrait ou « dip-coating », l'enduction, les techniques de spray, l'électro-spray, l'électrodépôt, l'électrodépôt en conditions hydrothermales, ou l'électrophorèse.

30 L'espaceur 5 est ensuite déposé au moins sur les brins de même polarité.

Préférentiellement, les brins de même polarité sont recouverts par une pluralité d'espaceurs 5, de manière à former une couche d'espaceurs 5 sur lesdits brins, les espaceurs 5 étant, avantageusement, sous la forme d'ilots ou de particules.

- 5 Dans le cas d'une couche de particules en surface du premier brin 2, la couche d'espaceurs 5 est réalisée par dépôt d'une solution comportant des particules sur le premier brin 2.

En particulier, la couche d'espaceurs 5 est réalisée à partir d'une solution liquide comportant les particules à déposer en suspension dans un solvant.

- 10 Après dépôt, ou avantageusement au cours du dépôt, le solvant est évaporé et seules les particules persistent à la surface du matériau d'électrode.

Le dépôt peut alors être réalisé par des techniques classiques de dépôt en voie humide telles que l'électrophorèse, le dépôt par trempage-retrait, l'enduction, etc.

15

Dans le cas d'une couche d'ilots de matériau, le dépôt de la couche d'espaceurs 5 comporte les étapes successives suivantes :

- déposer un film mince sur le premier brin 2,
 - réaliser un traitement thermique de manière à faire fondre le matériau
- 20 formant le film mince,
- faire refroidir le matériau en fusion, le refroidissement permettant de faire coalescer et solidifier des ilots de matériau.

Le film mince est, par exemple, formé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

- 25 Le dépôt est, avantageusement, suivi d'un traitement thermique de fusion sur ladite couche.

Lors du retour à température ambiante, il se forme ainsi des gouttelettes qui coalescent et se solidifient, formant ainsi des ilots de matériaux.

Par température ambiante, on entend une température de l'ordre de 20-25°C.

- 30 Une couche discontinue est alors obtenue : il s'agit, dans ce mode de réalisation, d'un film mince muni d'ouvertures 6 traversantes.

Les brins 2, 3 de chaque polarité, avec et sans couche d'espaceurs 5, sont ensuite assemblés pour former la batterie filaire 1.

Il peut s'agir d'un assemblage brin-brin, i.e. d'un assemblage comportant
5 uniquement un brin de chaque polarité, ou encore d'un assemblage multibrins où le nombre de brin de chaque polarité est optimisé. L'assemblage comprend un groupe de premiers brins 2 du premier type de polarité et un groupe de deuxièmes brins 3 du deuxième type de polarité.

Préférentiellement, les premiers brins 2 et les deuxièmes brins 3 sont
10 assemblés sous la forme d'une tresse ou d'une torsade de fils. La présence de la couche d'espaceurs 5 permet d'appliquer une tension et/ou flexion importante lors de l'assemblage de brins entre eux et de maîtriser les espacements entre les brins pour éviter les court-circuits.

15 L'ensemble des brins est ensuite enrobé dans une couche d'électrolyte.

L'électrolyte, qui est au départ un liquide plus ou moins visqueux, peut être déposé par des techniques de trempage, ou de spray, par exemple.

Selon les composants utilisés, la polymérisation, ou solidification, peut être soit auto-induite, par contact avec l'humidité de l'air par exemple, soit initiée, par un
20 traitement thermique ou par une insolation ultra-violet notamment.

Des additifs peuvent être ajoutés afin d'accélérer ou d'initier le processus de polymérisation. Dans le cas de la polymérisation sous UV, un photo-initiateur peut être utilisé.

25 La gaine d'électrolyte peut ensuite être recouverte par d'autres éléments. Une couche de protection peut être ajoutée, ou tout autre élément adapté et choisi par l'homme du métier.

Avantageusement, il est possible de traiter thermiquement les matériaux déposés sur la couche d'électrolyte.

La batterie filaire 1 va maintenant être décrite au moyen de l'exemple suivant, donné à titre illustratif et non limitatif. La batterie comporte plusieurs brins 2 du premier type de polarité et plusieurs brins 3 du deuxième type de polarité.

- 5 Les collecteurs de courant 7 ont un diamètre de $50\mu\text{m}$. Il peut, à titre d'exemple, s'agir de titane ou d'acier inoxydable.

Le matériau d'électrode 8 des brins 2 du premier type de polarité est sous la forme d'une couche LiCoO_2 de $15\mu\text{m}$ d'épaisseur déposée sur les collecteurs de courant. Ce matériau d'électrode 8 présente une capacité théorique de

- 10 $69\mu\text{Ah}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$.

Des nanoparticules de 500nm sont disposées autour de ces brins afin de former la couche d'espaceurs 5.

Les brins 3 du deuxième type de polarité, i.e. les brins de polarité inverse, sont des fils de lithium métallique de $80\mu\text{m}$ de diamètre.

15

Dans un premier exemple d'architecture, un brin d'une première polarité et un brin d'une seconde polarité sont associés. Ce type de batterie filaire présente un très faible diamètre, environ $160\mu\text{m}$, et peut présenter jusqu'à $20\mu\text{Ah}/\text{cm}$ linéaire de batterie.

- 20 Dans un second exemple, le diamètre de la batterie filaire est de 1mm. Dans cette configuration, environ 60 paires de brins anode/cathode peuvent être associés, ce qui représente une capacité de l'ordre de $1.2\text{mAh}/\text{cm}$ linéaire de batterie.

- 25 L'architecture permet de serrer fortement les brins entre eux sans risque de générer des courts-circuits. La couche d'espaceurs assure l'isolation électrique entre les brins même sous de fortes contraintes mécaniques nécessaires à la réalisation de la batterie filaire (tressage, torsade, etc.).

- La densité de brins et l'équilibrage des matériaux d'électrodes peuvent être
30 facilement optimisés, pour atteindre des capacités linéaires très importantes.

D'autre part, l'épaisseur d'électrolyte est, avantageusement, maintenue constante dans l'ensemble de la batterie ce qui favorise un fonctionnement électrochimique homogène des matériaux d'électrode.

- 5 Les batteries filaires sont très compactes et peuvent présenter des diamètres de fils relativement petits, de l'ordre de $100\mu\text{m}$. Les batteries filaires sont en plus très flexibles, ce qui permet d'envisager l'intégration de ces batteries dans des textiles intelligents : les batteries filaires peuvent être tissées ou tricotées pour réaliser des textiles fonctionnalisés.

Revendications

1. Batterie filaire (1) comprenant :

- au moins un premier brin (2) d'un premier type de polarité,
- 5 - au moins un deuxième brin (3) d'un deuxième type de polarité, le deuxième type de polarité étant opposé au premier type de polarité,
- une couche d'électrolyte (4) dans laquelle sont disposés le premier brin (2) et le deuxième brin (3), la couche d'électrolyte (4) étant ioniquement conductrice et électriquement isolante de sorte que le premier brin (2) soit
- 10 connecté ioniquement au deuxième brin (3),

caractérisée en ce que le premier brin (2) est revêtu au moins d'un espaceur (5), l'espaceur (5) étant électriquement isolant, l'espaceur (5) étant configuré pour éviter un contact direct entre le premier brin (2) et le deuxième brin (3), et caractérisée en ce que la résistance mécanique du matériau formant

15 l'espaceur (5) est supérieure à celle du matériau formant la couche d'électrolyte (4).

2. Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que le premier brin (2) est en contact avec la couche d'électrolyte (4) et l'espaceur (5).

3. Batterie selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le premier brin (2) et le deuxième brin (3) sont chacun revêtus d'au moins un espaceur.

4. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'espaceur (5) est ioniquement conducteur.

5. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'espaceur (5) est en céramique.

6. Batterie selon la revendication 5, caractérisée en ce que le matériau céramique formant l'espaceur (5) est choisi parmi LAGP, LATP, LLTO, Li_3PO_4 , LiPON, Al_2O_3 .

5 7. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'espaceur (5) est en polymère.

8. Batterie selon la revendication 7, caractérisée en ce que le matériau polymère formant l'espaceur (5) est choisi parmi le polystyrène (PS), le
10 polyéthylène téréphtalate (PET), le polychlorure de vinyle (PVC), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polycarbonates (PC), ou le polyméthacrylate de méthyl (PMMA).

9. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en
15 ce que l'espaceur (5) a une épaisseur comprise entre 10nm et 10 μm .

10. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que l'espaceur (5) est un film mince muni au moins d'une ouverture (6) traversante pour permettre le contact de la couche d'électrolyte avec le premier
20 brin (2).

11. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le premier brin (2) est recouvert d'une pluralité d'espaceurs (5) de manière à former une couche d'espaceurs (5), les espaceurs étant sous la
25 forme d'ilots ou de particules.

12. Batterie selon la revendication 11, caractérisée en ce que la couche de d'espaceurs (5) est une couche discontinue de particules, les particules étant espacées les unes des autres de manière à former des ouvertures (6) pour
30 permettre le contact de la couche d'électrolyte avec le premier brin (2).

13. Batterie selon la revendication 11, caractérisée en ce que la couche d'espaceurs (5) est formée d'une pluralité d'îlots espacés les uns des autres (6) pour permettre le contact de la couche d'électrolyte avec le premier brin (2).

5 **14.** Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'au moins le premier brin (2) ou le deuxième brin (3) est formé d'un fil métallique (7), recouvert d'un matériau d'électrode (8).

10 **15.** Batterie selon la revendication 14, caractérisée en ce que le fil métallique (7) est en Cu, Ni, Ti, Al, Au, Ag, Ta, Ba, Cr, W ou un mélange d'au moins deux de ces métaux ou encore en acier inoxydable ou en super-alliage.

16. Batterie selon l'une des revendications 14 et 15, caractérisée en ce que le matériau d'électrode (8) est un matériau électrochimiquement actif vis-à-vis
15 des ions échangés entre le premier brin (2) et le deuxième brin (3).

17. Batterie selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisée en ce que le matériau d'électrode (8) a une épaisseur comprise entre 100nm et 100µm.

20

18. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'au moins le premier brin (2) ou le deuxième brin (3) est en lithium ou en sodium.

25 **19.** Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée en ce que la couche d'électrolyte (4) est formée d'une matrice polymère ou d'une matrice inorganique, ladite matrice comportant des pores remplis d'une solution comprenant au moins un sel de lithium ou de sodium.

30

20. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée en ce qu'elle comporte plusieurs brins du premier type de polarité et/ou plusieurs brins du deuxième type de polarité.

5 **21.** Procédé de réalisation d'une batterie filaire (1) comprenant les étapes successives suivantes :

- fournir au moins un premier brin (2) d'un premier type de polarité, et au moins un deuxième brin (3) d'un deuxième type de polarité, le deuxième type de polarité étant opposé au premier type de polarité,

10 - disposer le premier brin (2) et le deuxième brin (3) dans une gaine ou couche d'électrolyte (4), la couche d'électrolyte (4) étant ioniquement conductrice et électriquement isolante, le premier brin (2) étant connecté ioniquement au deuxième brin (3),

procédé caractérisé en ce que le premier brin (2) est revêtu d'au moins un espaceur (5), l'espaceur (5) étant électriquement isolant, l'espaceur (5) étant configuré pour éviter un contact direct entre le premier brin (2) et le deuxième brin (3),

et en ce que la résistance mécanique du matériau formant l'espaceur (5) est supérieure à celle du matériau formant la couche d'électrolyte (4).

20

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le premier brin (2) et le deuxième brin (3) sont assemblés sous la forme d'une tresse ou d'une torsade.

25 **23.** Procédé selon l'une des revendications 21 et 22, caractérisé en ce que le premier brin (2) est recouvert d'une pluralité d'espaceurs de manière à former une couche d'espaceurs (5), les espaceurs (5) étant sous la forme d'ilots ou de particules.

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que la couche d'espaceurs (5) est réalisée par dépôt d'une solution comportant des particules sur le premier brin (2).

5 **25.** Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que le dépôt de la couche d'espaceurs (5) comporte les étapes successives suivantes :

- déposer un film mince sur le premier brin (2),
- réaliser un traitement thermique de manière à faire fondre le matériau formant le film mince,
- 10 - faire refroidir le matériau en fusion, le refroidissement permettant de faire coalescer et solidifier des ilots de matériau.

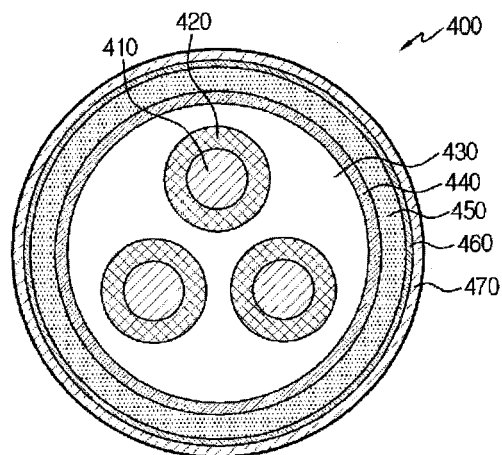


Figure 1 (art antérieur)

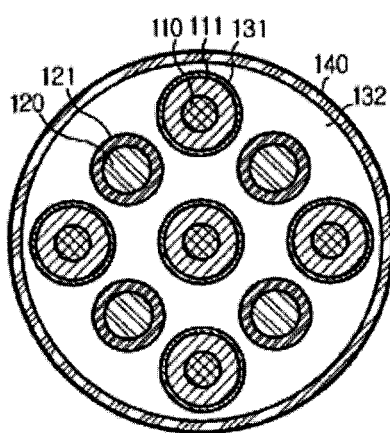


Figure 2 (art antérieur)

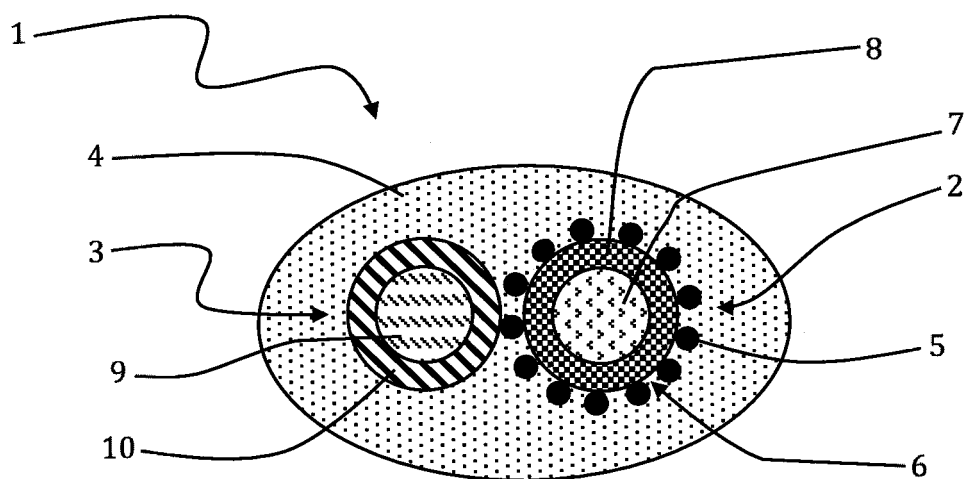


Figure 3

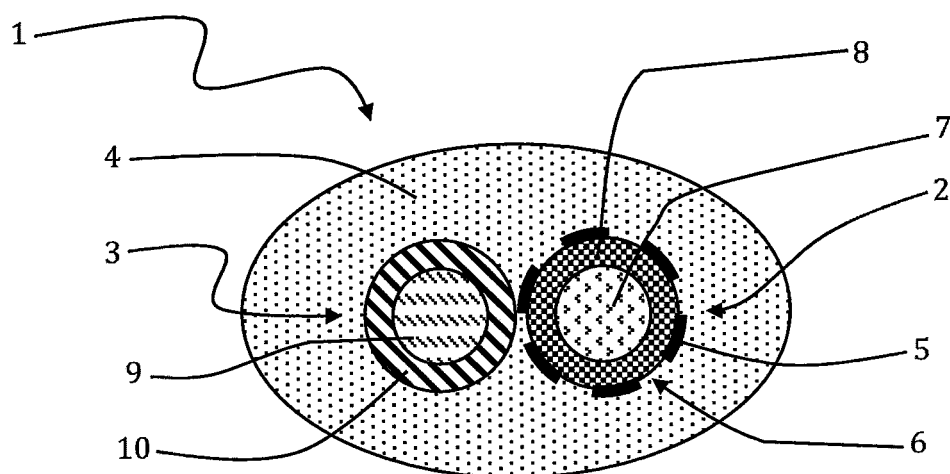


Figure 4

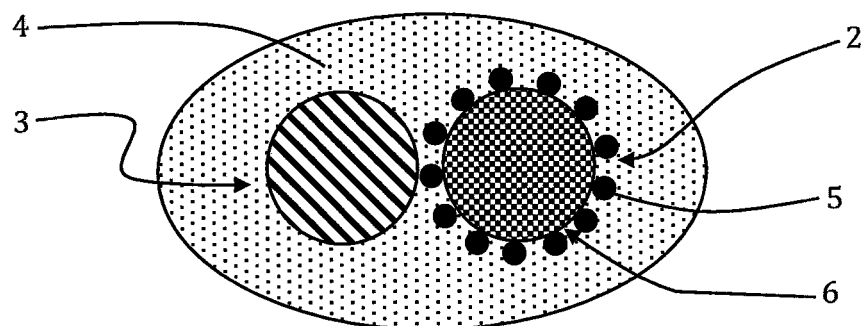


Figure 5

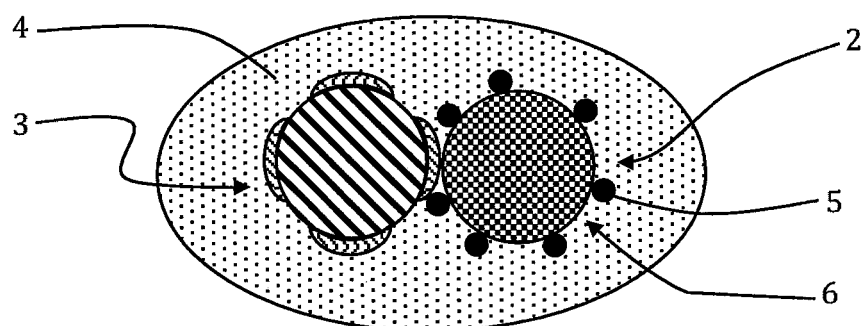


Figure 6

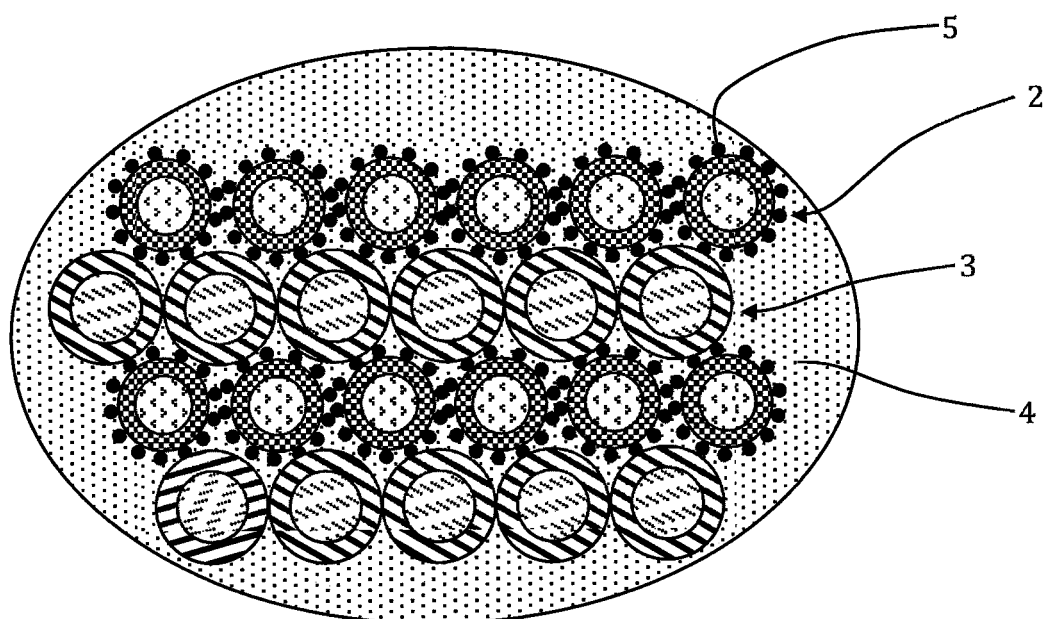


Figure 7

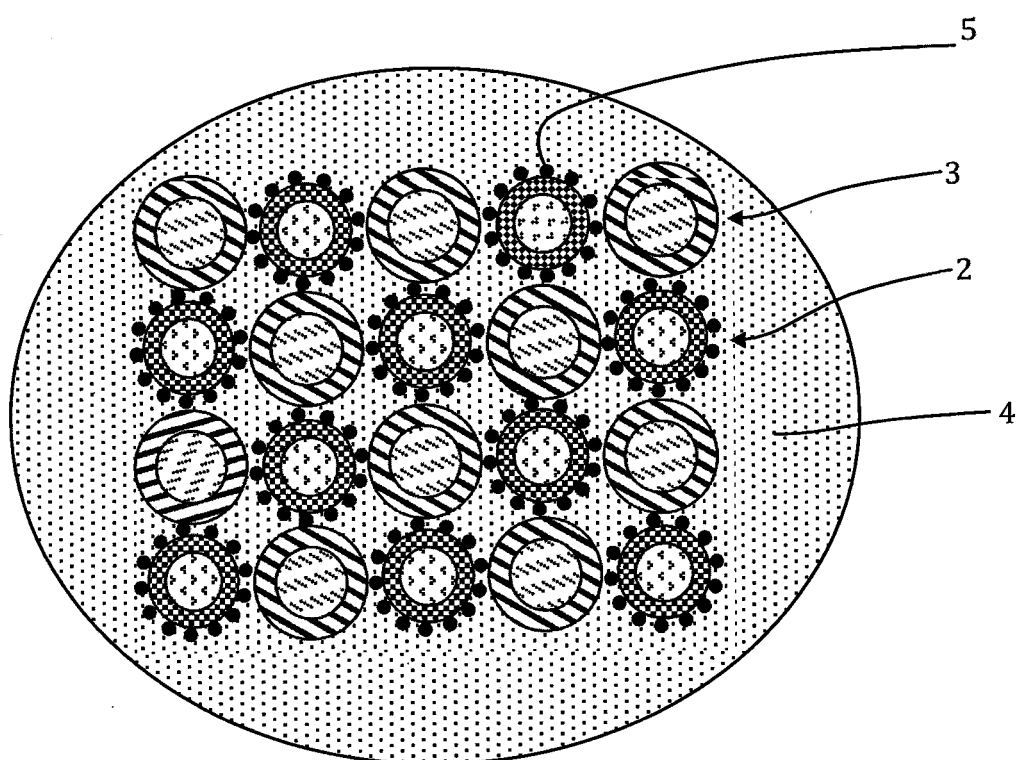


Figure 8

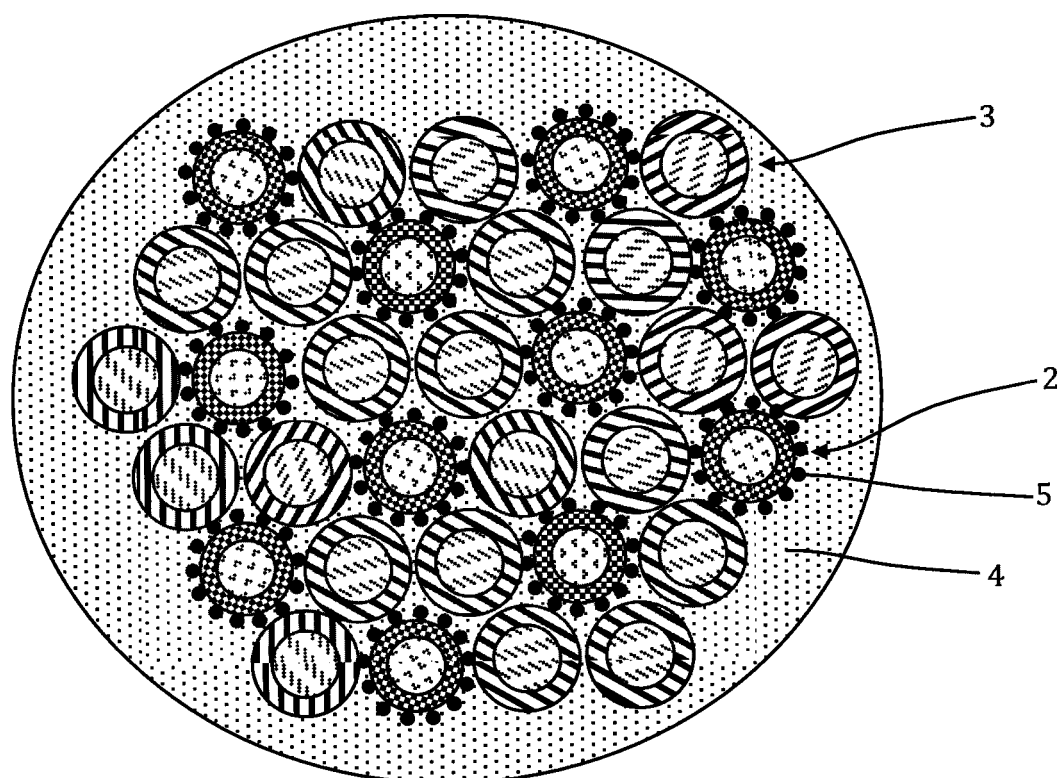


Figure 9



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 801410
FR 1401588

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	US 2012/015239 A1 (KWON YO-HAN [KR] ET AL) 19 janvier 2012 (2012-01-19)	1-10, 14-22	H01M4/04 H01M4/02
A	* alinéas [0003], [0009], [0024], [0028] - [0030], [0032], [0033], [0036], [0037]; revendications 1, 2, 5-7, 12, 17, 18; figures 1, 2 *	11-13, 23-25	H01M4/70 H01M10/39 H01M10/0587 H01M10/0565 H01M2/14
A	US 2012/009331 A1 (KWON YO-HAN [KR] ET AL) 12 janvier 2012 (2012-01-12) * alinéas [0002], [0025], [0040], [0043], [0044]; figure 6 *	1-25	
A	KR 2007 0075928 A (LG CHEMICAL LTD [KR]) 24 juillet 2007 (2007-07-24) * abrégé; revendications 1, 3, 9, 15; figures 1, 5 *	1-25	
A	KR 2014 0076516 A (LG CHEMICAL LTD [KR]) 20 juin 2014 (2014-06-20) * abrégé *	1,21	
	-& EP 2 770 559 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 27 août 2014 (2014-08-27) * alinéas [0026], [0028], [0029], [0031], [0033] - [0035], [0037], [0104] - [0109]; revendications 1, 18; figures 5, 6 *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M
A	US 2014/170456 A1 (KWON YO-HAN [KR] ET AL) 19 juin 2014 (2014-06-19) * alinéas [0002], [0008], [0033], [0034], [0061] - [0064], [0077]; revendications 1, 16-18, 20; figures 2, 3 *	1,21	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 janvier 2015		Fauché, Yann	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1401588 FA 801410

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 **29-01-2015**

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
US 2012015239	A1	19-01-2012	CN 102598386 A	18-07-2012
			EP 2533339 A2	12-12-2012
			JP 5492999 B2	14-05-2014
			JP 2013504855 A	07-02-2013
			KR 20110089584 A	09-08-2011
			US 2012015239 A1	19-01-2012
			WO 2011093660 A2	04-08-2011

US 2012009331	A1	12-01-2012	CN 102484243 A	30-05-2012
			EP 2533328 A2	12-12-2012
			JP 5544011 B2	09-07-2014
			JP 2012527085 A	01-11-2012
			KR 20110090768 A	10-08-2011
			US 2012009331 A1	12-01-2012
			US 2014377452 A1	25-12-2014

KR 20070075928	A	24-07-2007	AUCUN	

KR 20140076516	A	20-06-2014	CN 104067417 A	24-09-2014
			EP 2770559 A1	27-08-2014
			KR 20140076516 A	20-06-2014
			US 2014255741 A1	11-09-2014

EP 2770559	A1	27-08-2014	CN 104067417 A	24-09-2014
			EP 2770559 A1	27-08-2014
			KR 20140076516 A	20-06-2014
			US 2014255741 A1	11-09-2014

US 2014170456	A1	19-06-2014	CN 103891027 A	25-06-2014
			EP 2772980 A1	03-09-2014
			JP 2014532956 A	08-12-2014
			KR 20130045218 A	03-05-2013
			US 2014170456 A1	19-06-2014
