

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 mai 2018 (24.05.2018)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/091844 A1

(51) Classification internationale des brevets :

H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01) *H01M 4/70* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/04* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)

37000 TOURS (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR] ; 3 rue Michel-Ange, 75016 PARIS (FR). UNIVERSITÉ D'ORLÉANS [FR/FR] ; Château de la Source, Avenue du Parc Floral, BP 6749, 45067 ORLÉANS CEDEX 2 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2017/053152

(22) Date de dépôt international :

17 novembre 2017 (17.11.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1661214 18 novembre 2016 (18.11.2016) FR

(71) Déposants : UNIVERSITÉ DE TOURS FRANÇOIS RABELAIS [FR/FR] ; 60 rue du Plat D'Etain,

(72) Inventeurs : **POIROT, Nathalie** ; 1ter rue des Martinières, 41350 SAINT-GERVAIS-LA-FORÊT (FR). **GHAMOUSS, Fouad** ; 53 boulevard de Chinon, 37300 JOUÉ-LÈS-TOURS (FR). **GABARD, Marie** ; Appt 8 Bât A1, 15 rue du Pressoir Blanc, 41000 BLOIS (FR). **TILLOCHER, Thomas** ; 11 avenue Alain Savary, A27, 45100 ORLÉANS (FR).

(74) Mandataire : **NOVAGRAAF TECHNOLOGIES** ; 2 rue Sarah Bernhardt, CS90017, 92665 ASNIÈRES-SUR-SEINE CEDEX (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) Title: PRODUCTION OF 3D BATTERIES BY WET PROCESSING

(54) Titre : RÉALISATION DE BATTERIES 3D PAR VOIE LIQUIDE

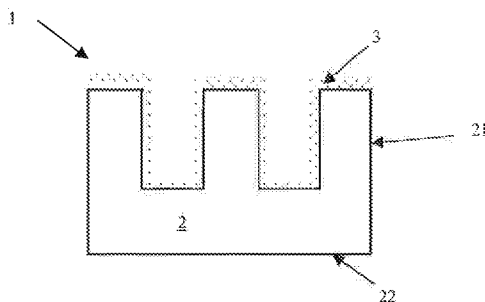


FIG. 7

(57) Abstract: The present invention relates to a three-dimensional anode (1) comprising: a substrate (2) made of electrically conducting material having a first textured surface (21) and a second flat surface (22) that is able to receive an electrical connector; and a conformal coating which consists of nanoparticles (3) and is deposited directly on the first structured surface (21). According to the invention, the nanoparticle coating (3) has a thickness between 600 nm and 5 µm, preferably of about 800 nm. The present invention also relates to a process for producing, by wet processing, a three-dimensional battery comprising the production of such an anode (1).

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une anode tridimensionnelle (1), comprenant un substrat en matériau conducteur de l'électricité (2) présentant une première surface texturée (21) et une deuxième surface plane (22) apte à recevoir un connecteur électrique, et un revêtement conforme constitué de nanoparticules (3) qui est déposé directement sur la première surface structurée (21). Selon l'invention le revêtement de nanoparticules (3) présente une épaisseur comprise entre 600 nm et 5 µm, de préférence de l'ordre de 800 nm. La présente invention a également pour objet un procédé de réalisation par voie liquide d'une batterie tridimensionnelle comprenant la réalisation d'une telle anode (1).



WO 2018/091844 A1

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

REALISATION DE BATTERIES 3D PAR VOIE LIQUIDE

La présente invention concerne de manière générale la réalisation par voie liquide d'une batterie tridimensionnelle, et en particulier une anode tridimensionnelle.

Avec le besoin croissant de microsystèmes autonomes (implants biomédicales, capteurs, circuits intégrés,...), une petite taille des batteries intégrées est exigée. Les micro-batteries 2D Li-ion apparaissent comme l'un des candidats possibles. Pour augmenter la densité d'énergie volumétrique de ces micro-batteries, des nouveaux concepts sont proposés, basés sur des batteries 3D. En effet, en augmentant la surface spécifique active, ces batteries assurent une bonne conductivité électrique et une capacité élevée^[1].

Le silicium est un candidat prometteur pour l'électrode négative en raison de sa haute capacité de 3579 mAh.g⁻¹ en se basant sur la phase entièrement lithiée Li₁₅Si₄ à température ambiante^{[2],[3]}. Cette valeur est presque dix fois plus élevée que celle du graphite (372 mAh.g⁻¹ for LiC₆^[4]). Cependant, le Si subit une expansion volumétrique d'environ 280 % pour former la phase cristalline Li₁₅Si₄ à température ambiante^[3].

Récemment, les nanostructures de silicium ont été intensivement explorées pour résoudre le problème d'expansion de volume du silicium. L'utilisation de nanomatériaux a montré une amélioration des performances en raison de leurs petites tailles qui permettent un rapide transport de Li et une facile relaxation des contraintes. En raison de ces dimensions nanométriques, les nanoparticules sont plus résistantes à la fracture. Liu *et al.*^[3] reporte le comportement de lithiation de nanoparticules sphériques de silicium (SiNPs) et montre qu'une taille de particule critique d'environ 150 nm existe en dessous de laquelle la fissuration n'a pas lieu.

Notten *et al.* [1],[5]-[7] ont proposé une batterie 3D tout-solide comprenant une couche barrière, une couche anodique de Si, un électrolyte solide et une couche de cathode LiCoO₂. Ces couches sont successivement déposées sur des structures 3D en forme de tranchées obtenues après gravure. Pour l'anode, un film de Si polycristallin (50 nm) est déposé par LPCVD (dépôt chimique en phase vapeur à basse pression). Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) consiste à mettre un composé volatil de Si en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide (Si).

Jung *et al.* [8] ont aussi étudié le cycle de vie d'un film d'anode Si (50 nm) préparé par LPCVD. A 0.25 mAh.cm⁻², une capacité stable de 3000 mAh.g⁻¹ est obtenue sur 80 cycles.

Pour synthétiser un film mince de Si nanocristallin, Graetz *et al.* [9] ont utilisé le dépôt physique en phase vapeur (PVD) qui consiste à vaporiser du Si qui va se condenser sur le substrat. Ils ont montré qu'un film mince de Si amorphe (100 nm) présentait une capacité initiale de 3500 mAh.g⁻¹ avec une capacité stable de 2000 mAh.g⁻¹ sur 50 cycles. Takamura *et al.* [10] ont préparé un film mince d'anode Si sur une feuille de Ni par dépôt sous vide. Un film de Si (50 nm) a donné une capacité de plus de 3500 mAh.g⁻¹ maintenue pendant 200 cycles à un taux de 2 C et un film de 150 nm une capacité de 2200 mAh.g⁻¹ pendant 200 cycles à un taux de 2 C. Chen *et al.* [11] et Yin *et al.* [12] ont déposé sur un substrat de Cu.

Les méthodes de dépôt sous vide telles que CVD, PVD, ou ALD présente l'inconvénient d'être coûteuses, de nécessiter l'utilisation d'une salle blanche, de haute température et parfois d'ultra-vide. Afin de pallier les inconvénients précités, le demandeur a mis au point un procédé simple et peu coûteux de batteries tridimensionnelles par voie liquide

(notamment par centrifugation ou trempage-retrait), dans lequel l'anode est réalisée par dépôt d'un revêtement de nanoparticules sur la surface texturée d'un substrat en matériau conducteur de l'électricité.

5 Les méthodes de dépôt par voie liquide pour réaliser les électrodes de micro-batterie sont connues de l'homme du métier. Ainsi, le brevet français FR2831331 décrit un procédé de réalisation d'une micro-batterie comprenant une étape d'enduction des électrodes en phase liquide sur un support,
10 suivie d'une étape de compression à froid pour faire adhérer correctement les électrodes au support et contrôler l'épaisseur des couches. Cependant, FR2831331 ne décrit pas l'utilisation de nanoparticules qui permettent de limiter les phénomènes d'expansion de volume de l'anode et d'augmenter la
15 vitesse de diffusion de l'électrolyte entre les électrodes.

A cette fin, le demandeur a mis au point une anode tridimensionnelle, comprenant :

- un substrat en matériau conducteur de l'électricité présentant une première surface texturée et une
20 deuxième surface plane apte à recevoir un connecteur électrique, et
- un revêtement conforme constitué de nanoparticules qui est déposé directement sur ladite première surface texturée,

25 ladite anode étant caractérisée en ce que ledit revêtement de nanoparticules présente une épaisseur comprise entre 600 nm et 5 μm , de préférence de l'ordre de 800 nm.

Par revêtement conforme, on entend, au sens de la présente invention, un revêtement qui recouvre toute la surface et qui
30 est homogène, et ce, quel que soit le facteur de forme du substrat.

Par facteur de forme, on entend, au sens de la présente invention, le rapport de la profondeur moyenne des pores,

tranchées ou plots (de l'ordre de 5 à 120 microns) sur le diamètre moyen des pores, tranchées ou plots (de l'ordre de 1 à 50 microns).

De manière avantageuse, les nanoparticules utilisables dans le cadre de la présente invention pourront être choisies parmi les nanoparticules d'un matériau électrochimiquement actif (c'est-à-dire présentant une capacité de stockage électrochimique) notamment choisi parmi le carbone, le graphène et ses composites (par exemple Gr/Si), le graphite, les composites en nanotubes de carbone, le silicium, le cobalt, le cuivre, et les oxydes de nickel (NiO), de titane (TiO₂), de cobalt (Co₃O₄), de fer (Fe₂O₃), de zinc (ZnO et ZnO₂), de manganèse (MnO₂), de vanadium (VO), de ruthénium (RuO₂), d'étain (SnO₂), de cuivre (CuO et Cu₂O), de molybdène (MoO₂) et/ou les mélanges de ces oxydes, les alliages binaires et ternaires, les oxydes lithiés, les nitrures et les intermétalliques (par exemple SnSb), les polymères conducteurs (par exemple PFPT (poly[3-(4-fluorophényl)thiophène]), P3MT (poly(3 méthylthiophène), MPF PT (poly 3(3, 4 difluorophénylthiophène)), et les copolymères associés.

De préférence, on utilisera dans le cadre de la présente invention des nanoparticules de silicium.

De manière avantageuse, les nanoparticules peuvent présenter un diamètre des nanoparticules égal ou inférieur à 150 nm, de préférence compris entre 5 à 50 nm, et mieux de l'ordre de 20 nm.

De manière avantageuse, les substrats utilisables dans le cadre de la présente invention pourront être choisis parmi les substrats en matériau semi-conducteur (par exemple en silicium), les substrats en verre conducteur, les substrats en métal (par exemple en fer, en nickel, ou en cuivre, notamment sous forme de mousse, ou en aluminium), les

substrats en une céramique conductrice (par exemple en alumine Al_2O_3 , ou en zircone yttriée YSZ), les substrats en matériau composite ou en carbone, ou encore les substrats en matériau polymère.

5 De manière avantageuse, le substrat peut être un substrat microstructuré ou nanostructuré.

Par substrat microstructuré, on entend, au sens de la présente invention, un matériau comprenant à sa surface une microstructuration (par exemple sous forme de micropores, 10 tranchées, ou plots), de manière que cette face texturée soit microstructurée.

Par matériau nanostructuré, on entend, au sens de la présente invention, un matériau comprenant à sa surface une nanocrostructuration (par exemple sous forme de nanopores, 15 tranchées, ou plots), de manière que cette face texturée soit nanostructurée.

De manière avantageuse, le substrat peut présenter un facteur de forme (ou facteur de forme nominal) compris entre 2 et 20 et de préférence de l'ordre de 7.

20 Plus le facteur de forme augmente, c'est-à-dire plus le rapport profondeur de la cavité/ouverture de la cavité augmente, plus les performances électrochimiques sont améliorées. Un facteur de forme inférieur à 2 présente l'inconvénient de ne pas assez augmenter la surface spécifique 25 du substrat pour observer un effet marquant sur les performances électrochimiques. Toutefois, un facteur de forme trop élevé notamment supérieur à 20 présentera l'inconvénient de fragiliser le substrat sans toutefois empêcher l'enduction conforme par voie liquide.

30 La présente invention a encore pour objet un procédé de réalisation de batteries tridimensionnelles par voie liquide, comprenant les étapes suivantes :

- préparation et/ou fourniture d'un substrat en matériau conducteur de l'électricité présentant une première surface texturée,
 - réalisation d'un revêtement de nanoparticules sur ladite première surface structurée, de manière à réaliser une anode tridimensionnelle ; puis
 - réalisation de l'électrolyte, notamment liquide ou gélifié ;
 - réalisation de la cathode ;
- 10 ledit procédé étant caractérisé en ce que l'étape de revêtement de nanoparticules comprend les sous-étapes suivantes :
- A. la préparation d'une dispersion homogène (illustrée sur la figure 1c) de nanoparticules dans un solvant exempt de tout agent dispersant ou adjuvant ;
 - B. le mélange de la dispersion avec un polymère thermodurcissable, pour former une solution de matière active ;
 - C. le dépôt de ladite solution de matière active sur la première surface texturée du substrat pour former un film de matière active ;
 - D. la polymérisation dudit film ; puis
 - E. la dégradation du polymère thermodurcissable contenu dans ledit film, pour former une couche conforme de nanoparticules sur ladite première surface texturée du substrat, la dégradation du polymère thermodurcissable contenu dans ledit film est un traitement thermique qui comporte au moins trois phases :
- une première phase de traitement thermique à une température comprise entre 50 et 150°C, de préférence de l'ordre de 80°C pendant une

durée comprise entre 5 minutes et 30 minutes, et mieux de l'ordre de 10 minutes, et

- une deuxième phase de traitement thermique à une température comprise entre 150 et 300°C, de préférence de l'ordre de 175°C pendant une durée comprise entre 5 et 30 minutes, et mieux de l'ordre de 10 minutes ; et
- une troisième phase de traitement thermique à une température comprise entre 300 et 700°C, de préférence de l'ordre de 425°C pendant une durée comprise entre 5 et 40 minutes, de préférence de l'ordre de 20 minutes.

F. les étapes C à E étant répétées jusqu'à obtention d'un revêtement constitué de nanoparticules ayant une épaisseur totale entre 600 nm et 5 µm et de préférence de l'ordre de 800 nm.

Les nanoparticules utilisables dans le procédé selon l'invention sont telles que définies précédemment.

La première étape A du procédé selon l'invention est la préparation d'une dispersion homogène de nanoparticules dans un solvant. On pourra avantageusement utiliser un solvant organique.

La deuxième étape B du procédé selon l'invention est le mélange de ladite dispersion avec un polymère thermodurcissable, pour former une solution de matière active.

A titre de polymères thermodurcissables utilisables dans le cadre de la présente invention, on pourra avantageusement utiliser les polyesters, polyesterphénoplastes ou résines phénol-formaldéhyde, les polyépoxydes ou époxydes, les polyuréthanes, les silicones, ou les polyimides. On utilisera de préférence les polyesters.

La troisième étape C du procédé selon l'invention est le dépôt de la solution de matière active sur la première surface texturée du substrat pour former un film de matière active. De manière avantageuse, ce dépôt pourra être réalisé par voie centrifuge (« *spin-coating* ») ou par trempage- retrait (5 « *dip-coating* »).

La quatrième étape D du procédé selon l'invention est la polymérisation dudit film. La durée de la polymérisation dépend du polymère thermodurcissable utilisé. Typiquement, 10 elle peut être comprise entre 30 minutes et une heure.

La cinquième étape E du procédé selon l'invention est la dégradation du polymère thermodurcissable contenu dans le film, pour former une couche conforme de nanoparticules sur la première surface texturée du substrat. Elle consiste en un 15 traitement thermique (par exemple une calcination) comportant au moins trois phases :

- une première phase de traitement thermique à une température comprise entre 50 et 150°C, de préférence de l'ordre de 80°C pendant une durée comprise entre 5 20 minutes et 30 minutes, et mieux de l'ordre de 10 minutes, et
- une deuxième phase de traitement thermique à une température comprise entre 150 et 300°C, de préférence de l'ordre de 175°C pendant une durée comprise entre 5 25 et 30 minutes, et mieux de l'ordre de 10 minutes ; et
- une troisième phase de traitement thermique à une température comprise entre 300 et 700°C, de préférence de l'ordre de 425°C pendant une durée comprise entre 5 30 et 40 minutes, de préférence de l'ordre de 20 minutes.

Les étapes C à E sont répétées jusqu'à obtention d'un revêtement constitué de nanoparticules ayant une épaisseur totale entre 600 nm et 5 µm, et de préférence de l'ordre de 800 nm.

D'autres avantages et particularités de la présente invention résulteront de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en référence aux figures annexées :

- 5 - la figure 1 représente une vue schématique en coupe des différentes étapes de formation, conformément au procédé selon l'invention, d'une couche conforme de nanoparticules de silicium sphériques (SiNPs) sur un substrat en silicium :
- 10 ▪ la figure 1a montre en particulier les étapes de préparation du substrat (texturation d'une face du substrat), et
- la figure 1b montre en particulier les étapes de dépôt du revêtement de
- 15 nanoparticules de Si sur la surface texturée de la figure 1a ;
- la figure 1c est une photographie montrant que la dispersion des nanoparticules de silicium dans du NMP (1-méthyl-2-
- 20 pyrrolidone) est homogène.
- la figure 2a montre une image MEB de pores de facteur de forme (FF) 3, obtenus après gravure profonde par le procédé cryogénique appelé DRIE par la suite (acronyme pour les termes anglais « *Deep Reactive Ion Etching* ») (échantillon E1) ;
- 25 - la figure 2b montre une image MEB de tranchées de facteur de forme 7 (échantillon E2), obtenue après gravure DRIE ;
- la figure 2c montre une image MEB de tranchées de
- 30 facteur de forme 7 (échantillon E2), obtenue après gravure DRIE ;
- la figure 3a montre la distribution de la taille par DLS des particules de SiNPs (nanoparticules

sphériques de silicium) dans du NMP (1-méthyl-2-pyrrolidone) à différents temps de sonification (on entend par sonification une dispersion d'amas de particules par une onde ultrasonore) :

- 5 ▪ après 15 minutes : l'évolution est représentée par une ligne claire en pointillés courts ;
- après 30 minutes : l'évolution est représentée par une ligne en pointillés
- 10 longs ;
- après 1 heure : l'évolution est représentée par une ligne pleine ;
- après 2 heures : l'évolution est représentée par une ligne foncée en
- 15 pointillés courts.
- la figure 3b montre les courbes ATG pour la résine polyester et pour la dispersion de SiNPs dans du NMP, enregistrées sous air en $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ par l'équipement TG/ATD ;
- 20 - la figure 4 montre des images MEB de pores de forme 3 après le dépôt de nanoparticules, comprenant une vue de dessus montrant la surface texturée revêtue (figure 4a) et une vue en coupe transversale (figure 4b) de ces mêmes pores.
- 25 - La figure 5 illustre des tranchées 3D d'une anode avant et après dépôt des nanoparticules en utilisant différents solvants : en utilisant du NMP sur la photo de droite en haut, et en utilisant un solvant ionique sur la photo de droite en bas.
- 30 - la figure 6 représente l'évolution comparée de l'intensité du courant en fonction du potentiel imposé, variant entre 0,050 et 2V enregistré à une vitesse de balayage de $0,025 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pour une

électrode 3D conforme à la présente invention (nanoparticules de Si déposées sur un substrat 3D en silicium) et une électrode 2D.

- la figure 7 représente schématiquement un exemple d'anode tridimensionnelle selon l'invention.

Les figures 1 à 6 sont décrites plus en détail au niveau des exemples qui suivent, qui illustrent l'invention sans en limiter la portée.

La figure 7 montre schématiquement un exemple d'anode tridimensionnelle 1 selon l'invention. Celle-ci comprend

- un substrat 2 en matériau conducteur de l'électricité présentant une première surface texturée 21 et une deuxième surface plane 22 apte à recevoir un connecteur électrique, et
- un revêtement 3 constitué de nanoparticules recouvrant la première surface texturée 21, ce revêtement 3 étant conforme, c'est-à-dire que la matière (c'est-à-dire les nanoparticules) recouvre toute la surface texturée 21 jusqu'en profondeur, avec une épaisseur identique sur toute la surface 21 (comme illustrée par ailleurs sur la figure 6).

Dans ces exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en pourcentages massiques.

25

EXEMPLES

Equipements pour la préparation du substrat et la réalisation du dépôt

- tournette (en anglais connue sous la dénomination « spin-coater ») : spin-coater Süss RC8 commercialisé par Süss Microtec ;

- aligneur de masque : MA1006 commercialisé par Süss Microtec ;
- masque est composé de 16 motifs (tranchées, pores...) de 3 cm² chacun ;
- 5 - réacteur plasma à couplage inductif (Alcatel 601E) ;
- réacteur à ultrasons Vibra-Cell™ 75115 commercialisé par Bioblock Scientific ;
- équipement de mesure de DLS (pour Diffusion Dynamique de la Lumière) de Malvern sous la dénomination NanoZS, avec
- 10 une source laser de longueur d'onde 633 nm ;
- analyseur thermogravimétrique TG/ATD commercialisé par PerkinElmer sous la marque Diamond ;
- tournette (*spin-coater*) Spin 150 mm de SPS-Europe ;
- équipement PVD de marque MP650s commercialisé par la
- 15 société Plassys.

Produits

- supports : substrats de silicium de diamètre 150 mm de type p, d'orientation cristalline (100), de résistivité
- 20 1-50 Ω cm avec une épaisseur de 600-650 μ m ;
- résine : résine photosensible positive de Fujifilm commercialisée sous la marque OIR™ 906-12 ;
- solution OPD (solution qui permet d'enlever la résine photosensible précédente en excès) ;
- 25 - poudres de nanoparticules de silicium (<100 nm) commercialisées par la société Sigma Aldrich ;
- 1-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) commercialisées par la société Sigma Aldrich ;
- résine polyester commercialisée sous la marque PE-
- 30 NORSODYNE® S 2010 V par la société CRAY VALLEY.

Caractérisation : analyse morphologique

Les observations MEB sont réalisées en surface et en coupe transversale en utilisant les microscopes Zeiss Ultra plus et Mira3 TESCAN équipés avec un logiciel EDX INCA d'OXFORD instrument en utilisant une très faible tension d'accélération (4 - 5 kV).

EXEMPLE 1

Préparation de substrats 3D destinés à être revêtus d'une couche de nanoparticules de Si conformément au procédé selon l'invention.

A partir des substrats de silicium 1, tels que décrits ci-dessus, on texture des plaques de substrats de silicium de diamètre 150 mm, qui sont composées de 16 motifs gravés de 3 cm², ces plaques étant ensuite redécoupés pour obtenir 3 substrats de 1 cm². Ces plaques de substrats comportent chacun deux faces planes opposées 11, 12 (cf. figure 7). On cherche à rendre tridimensionnels les substrats de silicium. Pour cela, on a utilisé la technique de photolithographie standard et on réalise les étapes suivantes :

- on forme une couche d'oxyde thermique SiO₂ de 1.2 µm d'épaisseur sur l'une 11 des faces de chaque substrat 1 de silicium ;
- sur la couche d'oxyde thermique SiO₂, on dépose une couche de résine photosensible positive (de 1.2 µm d'épaisseur par centrifugation en utilisant la tournette (ou *spin-coater*) Süss RC8 ; puis
- on chauffe à 90°C pendant 1 minute ;
- le revêtement ainsi obtenu est alors exposé sous UV pendant 9 s (55 mJ/cm²) en utilisant l'aligneur de masque, puis chauffé à 110°C pendant 1 minute ;

- l'échantillon est ensuite développé en utilisant une solution OPD 4280 pendant 60 s, puis rincé à l'eau déionisée (DI), et enfin séché sous un flux d'argon gazeux (N₂) puis chauffé à 180°C ;
- 5 - pour créer des ouvertures dans la couche de SiO₂, les substrats de silicium sont ensuite gravés par gravure ionique réactive (Réacteur plasma RIE-ICP Corial 200IL) :
 - o pendant la gravure RIE (gravure ionique réactive), la résine photosensible sert de masque protecteur ;
 - o la première étape utilise un mélange de CHF₃ (à un débit de 30 sccm) et C₂H₄ (3 sccm) pendant 4 minutes, pour graver la couche de SiO₂ et enlever la résine photosensible ;
 - o la seconde étape est une autre étape de gravure plus lente, pour nettoyer et enlever le reste des résidus ;
- après l'étape RIE, la gravure cryogénique (DRIE) est
- 20 réalisée dans un réacteur Alcatel à plasma à couplage inductif Alcatel 601E selon le protocole décrit par Tillocher *et al.* (13) et Boufnichel *et al.* (15)

Ces différentes étapes de préparation du substrat pour le rendre 3D (ou en d'autres termes pour texturer l'une de ses faces) sont illustrées schématiquement sur la figure 1a. Toutes les barres d'échelle sur les images MEB représentent 10 µm.

Les surfaces texturées des plaques de substrats de Si obtenues à l'issue de ces différentes étapes présentent des géométries différentes comme des pores, des tranchées et des plots. Les dimensions de ces structures sont comprises entre 4 et 20 µm en ouverture et entre 15 et 40 µm en profondeur (cf. figures 3a à 3c commentées précédemment).

On a ainsi préparé 3 types différents de substrats 3D (figures 2a à 2c):

- 5 - échantillon E1 : substrat texturé par des pores (c'est-à-dire des trous d'ouverture ronde ou carrée en surface et gravés en profondeur) ayant un facteur de forme de 3 (cf. figure 2a) ;
- 10 - échantillon E2 : substrat texturé par des tranchées (présentant une ouverture rectangulaire contrairement aux pores, l'ouverture étant prise sur le côté le plus petit du rectangle, et étant gravées en profondeur) ayant un facteur de forme de 7 (cf. figure 2b) ;
- 15 - échantillon E3 : substrat texturé par des tranchées (présentant une ouverture rectangulaire contrairement aux pores, l'ouverture étant prise sur le côté le plus petit du rectangle, et étant gravées en profondeur) ayant un facteur de forme de 3 (cf. figure 2c) ;

20 Les différentes conditions et paramètres de la gravure pour l'obtention de ces échantillons sont reportés dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1

Conditions de la gravure	E1	E2	E3
Débit de SF ₆ (sccm)	200	200	200
Débit d'O ₂ (sccm)	13	13	13
Température (°C)	- 100°C	- 100°C	- 100°C
Auto-polarisation (V)	-13	-13	-13
Puissance (W)	680-840	680-840	680-840
Durée (s)	450	180	450
Pression (Pa)	2,8	2,8	2,8

La température des substrats de Si est contrôlée entre -104 et -100°C au moyen d'une circulation d'azote liquide et d'éléments chauffants. La durée du procédé varie entre 3 min et 7 min 30, en fonction de la profondeur des tranchées et des pores voulue (entre 15 et 40 μm).

Pour éliminer les résidus de SiO_2 , les substrats sont nettoyés dans une solution aqueuse d'HF (40 % acide fluorhydrique) pendant 1 à 2 minutes.

EXEMPLE 2

Dépôt d'un revêtement de nanoparticules de Si conformément au procédé selon l'invention et réalisation de l'anode.

2.1) Préparation d'une dispersion homogène de nanoparticules de silicium dans du NMP.

On prépare une dispersion homogène de nanoparticules de Si dans du NMP, en procédant comme suit :

- 100 mg de poudre de silicium sont dispersées dans 10 mL de NMP, puis homogénéisées par ultrasons pendant différentes durées : 15 minutes, 30 minutes, 1 et 2 heures dans le but d'établir une suspension stable ;
- la distribution des tailles des nanoparticules entourées de leur sphère de solvation dans la solution est ensuite déterminée par l'analyse de ces solutions par mesures de DLS (acronyme pour désigner les termes en anglais « *Dynamic Light Scattering* » : diffusion dynamique de la lumière). Toutes les mesures sont réalisées à 25°C. Le diamètre moyen des particules de silicium, reporté dans le tableau 2 et dont la distribution est représentée sur la figure 3a, a été mesuré trois fois pour chaque échantillon.

Tableau 2

Durée de l'homogénéisation	15 min	30 min	1 heure	2 heures
Diamètre moyen des particules de Si (nm)	155	140	105	123

La plus petite valeur de diamètre est obtenue après une
5 heure d'agitation, ce qui sera le temps optimal choisi pour
la suite des essais.

On prépare donc une dispersion homogène de
nanoparticules de Si dans du NMP, en homogénéisant la
dispersion pendant 1 heure par ultrasons. L'absence
10 d'agrégats dans la dispersion ainsi obtenue confirme la bonne
stabilité de la dispersion obtenue (cf. figure 1c).

2.2) Mélange de la dispersion de nanoparticules de silicium avec de la résine polyester.

15

On ajoute, à la dispersion homogène de nanoparticules de
silicium dans du NMP (homogénéisée pendant une heure), la
résine polyester dans les proportions en masse 1,5:1 en
suivant le protocole décrit par Vincent *et al.*^[16].

20

La figure 3b montre les courbes ATG pour la résine
polyester et pour la dispersion de SiNPs (nanoparticules
sphériques de silicium) dans le NMP. Ces courbes ont été
enregistrées sous air en 10°C.min⁻¹ par l'équipement TG/ATD.
Ces courbes montrent que :

25

- le solvant NMP s'évapore à une température proche de
200°C : à cette température, seulement 1 % des
nanoparticules Si sont présentes.
- pour la décomposition de la résine polyester, trois
principales réactions ont lieu pendant la

dégradation. La décomposition de la résine se termine au environ de 425°C, avec une perte de masse de 94% ; les produits de dégradation de la résine sont le carbone sous forme solide, et le CO et le CO₂ sous forme de gaz.

5

- on obtient alors une solution de matière active.

2.3) Dépôt de ladite solution de matière active sur la surface texturée des substrats 3D préparés à l'exemple 1.

10

La solution de matière active obtenue précédemment à l'étape 2.2 est déposée, par centrifugation (en anglais « *spin coating* »), sur l'une des plaques de substrats de silicium texturés de l'exemple 1 (dimension de 1 cm²), en utilisant la

15

tournette (ou *spin-coater*) Spin150 de SPS-Europe à 5000 rpm pendant 25 s.

2.4) Obtention du revêtement de nanoparticules de Silicium.

20

Après le dépôt, l'échantillon est laissé à température ambiante pendant 1 heure, puis chauffé à 80°C pendant 10 minutes, à 175°C pendant 10 minutes et à 425°C pendant 20 minutes sur une plaque chauffante pour évaporer le solvant et la résine polyester. Ce procédé permet une bonne adhésion

25

entre les particules déposées et le substrat collecteur de courant. Cette étape est répétée 7 fois pour former un revêtement d'une épaisseur d'environ 800 nm. Pour assurer un bon contact électrique, une couche de Titane de 200 nm d'épaisseur a été déposée par dépôt physique par phase vapeur

30

à l'arrière des échantillons, sur la face opposée non texturées des substrats (vitesse de dépôt : 17 nm/s, temps : 1 min 57), après le dépôt des nanoparticules de silicium. Ces différentes étapes pour le dépôt d'un revêtement de

nanoparticules de Si sont illustrées schématiquement sur la figure 1b).

EXEMPLE 3

5 Caractérisation de la morphologie des dépôts de nanoparticules de Si de l'exemple 2 par observations MEB.

La figure 4 montre des images MEB de pores de facteur de forme 3 après le dépôt de nanoparticules, comprenant une vue de dessus montrant la surface texturée revêtue (figure 4a) et
10 une vue en coupe transversale (figure 4b). En se basant sur l'équation 1 définie dans la littérature^[6], un échantillon d'une aire de 1 cm² développe une surface active de 9 cm² pour un facteur de forme de 3 et une surface active de 16 cm² pour
15 un facteur de forme de 10. L'image en coupe transversale (figure 4b) confirme que les SiNPs sont bien à l'intérieur des pores et révèle qu'il y a plus de nanoparticules en surface qu'au fond. Notons que la fracturation des échantillons pour l'observation au MEB contribue à
20 l'arrachement de substances actives au fond des pores. L'épaisseur de la couche de nanoparticules de Si sur le substrat de Si est d'environ 600 nm. La figure 5 illustre des tranchées 3D d'une anode avant et après dépôt des nanoparticules en utilisant différents solvants : en
25 utilisant du NMP sur la photo de droite en haut, et en utilisant un solvant ionique sur la photo de droite en bas. Les images MEB après dépôt montrent bien que les nanoparticules de Si recouvrent toutes les parois des tranchées.

EXEMPLE COMPARATIF 1

La figure 6 représente l'évolution comparée de l'intensité du courant en fonction du potentiel imposé entre 0 et 2V pour une électrode 3D (nanoparticules de Si déposées sur un substrat 3D en silicium) et une électrode 2D. La surface active étant augmentée en passant du 2D au 3D, on observe une augmentation de l'intensité du courant. Les deux micrographies associées à cette courbe sont celles d'une anode 3D avant et après dépôt.

EXEMPLE COMPARATIF 2

S'il est possible de déposer des films de silicium par CVD (acronyme pour « *Chemical Vapor Deposition* » : dépôt chimique en phase vapeur) ou PVD (acronyme pour « *Physical Vapor Deposition* » : dépôt physique en phase vapeur)^{[5],[17],[18]}, ou encore par ALD (acronyme pour « *Atomic Layer Deposition* » : dépôt de couche atomique), il n'est par contre pas possible, par ces techniques, de déposer des nanoparticules, notamment de silicium.

Liste des références

- [1] J.F.M. Oudenhoven, L. Baggetto, P.H.L. Notten, *Adv. Energy Mater.* 2011, 1, 10.
5
- [2] U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby, *J. Power Sources* 2007, 163, 1003.
- [3] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, J.Y. Huang, *ACS Nano* **2012**, 6, 1522.
10
- [4] B. Liang, Y. Liu, Y. Xu, *J. Power Sources* 2014, 267, 469.
- [5] L. Baggetto, R.A.H. Niessen, F. Roozeboom, P.H.L. Notten, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 1057.
15
- [6] L. Baggetto, J.F.M. Oudenhoven, T. van Dongen, J.H. Klootwijk, M. Mulder, R.A.H. Niessen, M.H.J.M. de Croon, P.H.L. Notten, *J. Power Sources* 2009, 189, 402.
20
- [7] L. Baggetto, H.C.M. Knoop, R.A.H. Niessen, W.M.M. Kessels, P.H.L. Notten, *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 3703.
- [8] M.P. Hunjoon Jung, *Solid State Commun.* 2003, 6030.
25
- [9] J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003, 6, A194.
- [10] T. Takamura, S. Ohara, M. Uehara, J. Suzuki, K. Sekine, *J. Power Sources* 2004, 129, 96.
30
- [11] X. Chen, K. Gerasopoulos, J. Guo, A. Brown, C. Wang, R. Ghodssi, J.N. Culver, *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 380.

- [12] J. Yin, M. Wada, K. Yamamoto, Y. Kitano, S. Tanase, T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, A472.
- 5 [13] R. Dussart, T. Tillocher, P. Lefauchaux, M. Boufnichel, *J. Phys. Appl. Phys.* 2014, 47, 123001.
- [14] T. Tillocher, R. Dussart, X. Mellhaoui, P. Lefauchaux, M. Boufnichel, P. Ranson, *Microelectron. Eng.* 2007, 84, 1120.
- 10 [15] M. Boufnichel, S. Aachboun, F. Grangeon, P. Lefauchaux, P. Ranson, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* 2002, 20, 1508.
- 15 [16] A. Vincent, N. Poirot, N., French Patent, Enduction d'un film inorganique avec décomposition d'une résine thermodurcissable, 2013, n°1359144.
- [17] X. Su, Q. Wu, J. Li, X. Xiao, A. Lott, W. Lu, B.W. Sheldon, J. Wu, *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, n/a.
- 20 [18] M.P. Hunjoon Jung, M. Park, S.H. Han, H. Lim, S. Joo, *A morphous silicon thin-film negative electrode prepared by low pressure chemical vapor deposition for lithium-ion batteries* in *Solid State Commun.* 2003, 387-390.
- 25

REVENDICATIONS

1. Anode tridimensionnelle (1), comprenant :

- un substrat en matériau conducteur de l'électricité
5 (2) présentant une première surface texturée (21) et une deuxième surface plane (22) apte à recevoir un connecteur électrique, et
- un revêtement conforme constitué de nanoparticules
10 (3) qui est déposé directement sur ladite première surface texturée (21),

ladite anode (1) étant caractérisée en ce que ledit revêtement de nanoparticules (3) présente une épaisseur comprise entre 600 nm et 5 μ m, de préférence de l'ordre de 800 nm.

- 15 2. Anode selon la revendication 1, dans lequel les nanoparticules sont des nanoparticules d'un matériau choisi parmi le carbone, le graphène, le graphite, les composites en nanotubes de carbone, le silicium, le cobalt, le cuivre, et les oxydes et ou mélange d'oxydes de nickel, de titane, de
20 cobalt, de fer, de zinc, de manganèse, de vanadium, de ruthénium, d'étain, de cuivre, de molybdène, et/ou les mélanges de ces oxydes, les alliages binaires et ternaires, les oxydes lithiés, les nitrures, et les polymères conducteurs.

25

3. Anode selon la revendication 2, dans lequel les nanoparticules sont des nanoparticules de silicium.

- 30 4. Anode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel les nanoparticules ont un diamètre égal ou inférieur à 100 nm, et de préférence compris entre 5 à 50 nm, et de préférence de l'ordre de 20 nm.

5. Anode selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le substrat (2) est un substrat en un matériau semi-conducteur, ou en verre conducteur, ou en métal, ou en une céramique conductrice, ou en un matériau composite, ou en carbone, ou en un matériau polymère.

6. Anode selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le substrat est un substrat microstructuré ou nanostructuré.

7. Anode selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le substrat présente un facteur de forme compris entre 2 et 20 et de préférence de l'ordre de 7.

8. Procédé de réalisation de batteries tridimensionnelles par voie liquide, comprenant les étapes suivantes :

- préparation et/ou fourniture d'un substrat en matériau conducteur de l'électricité (2) présentant une première surface texturée (21),
- réalisation d'un revêtement de nanoparticules (3) sur ladite première surface structurée (21), de manière à réaliser une anode tridimensionnelle (1) ; puis
- réalisation de l'électrolyte
- réalisation de la cathode ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'étape de revêtement de nanoparticules (3) comprend les sous-étapes suivantes :

- A. la préparation d'une dispersion homogène de nanoparticules dans un solvant exempt de tout agent dispersant ou adjuvant ;

- B. le mélange de ladite dispersion avec un polymère thermodurcissable, pour former une solution de matière active ;
- 5 C. le dépôt de ladite solution de matière active sur ladite première surface texturée (21) du substrat (2) pour former un film de matière active ;
- D. la polymérisation dudit film ; puis
- 10 E. la dégradation du polymère thermodurcissable contenu dans ledit film, pour former une couche conforme de nanoparticules sur ladite première surface texturée (21) du substrat (2), la dégradation du polymère thermodurcissable contenu dans ledit film est un traitement thermique qui comporte au moins trois phases :
- 15 • une première phase de traitement thermique à une température comprise entre 50 et 150°C, de préférence de l'ordre de 80°C pendant une durée comprise entre 5 minutes et 30 minutes, et mieux de l'ordre de 10 minutes, et
- 20 • une deuxième phase de traitement thermique à une température comprise entre 150 et 300°C, de préférence de l'ordre de 175°C pendant une durée comprise entre 5 et 30 minutes, et mieux de l'ordre de 10 minutes ; et
- 25 • une troisième phase de traitement thermique à une température comprise entre 300 et 700°C, de préférence de l'ordre de 425°C pendant une durée comprise entre 5 et 40 minutes, de préférence de l'ordre de 20
- 30 minutes.
- F. les étapes C à E étant répétées jusqu'à obtention d'un revêtement constitué de nanoparticules (3) ayant

une épaisseur totale entre 600 nm et 5 μm et de préférence de l'ordre de 800 nm.

9 Procédé selon la revendication 8, dans lequel les
5 nanoparticules sont des nanoparticules d'un matériau choisi parmi le carbone, le graphène, le graphite, les composites en nanotubes de carbone, le silicium, le cobalt, le cuivre, et les oxydes et ou mélange d'oxydes de nickel, de titane, de cobalt, de fer, de zinc, de manganèse, de vanadium, de
10 ruthénium, d'étain, de cuivre, de molybdène, et/ou les mélanges de ces oxydes, les alliages binaires avec le Lithium, les oxydes lithiés, les nitrures, les polymères conducteurs et les co-polymères associés.

15 10 Procédé selon la revendication 9, dans lequel les nanoparticules sont des nanoparticules de silicium.

11 Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel ledit polymère thermodurcissable est choisi
20 parmi les polyesters, polyesterphénoplastes ou résines phénol-formaldéhyde, polyépoxydes ou époxydes, polyuréthanes, silicones, polyimides.

12 Procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit
25 polymère thermodurcissable est un polyester.

1/4

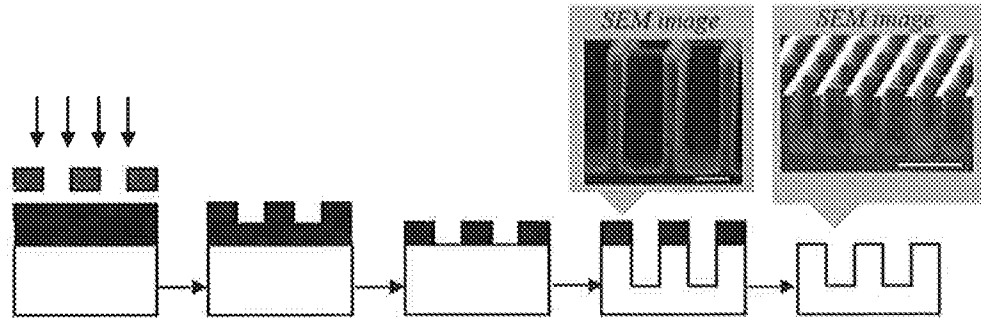


FIG. 1a

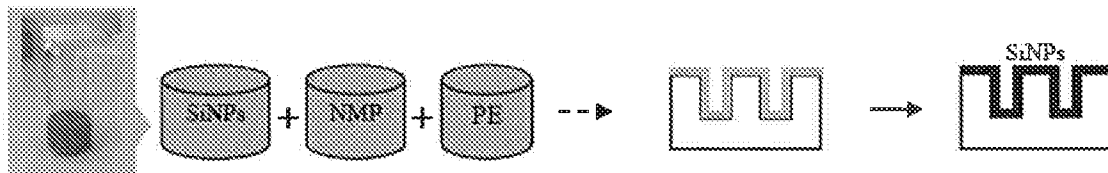


FIG. 1b

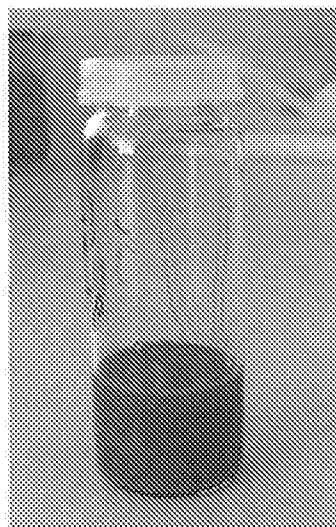


FIG. 1c

2/4

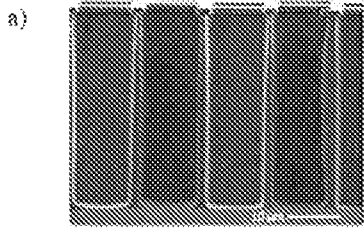


FIG. 2a

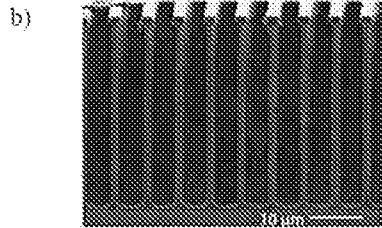


FIG. 2b

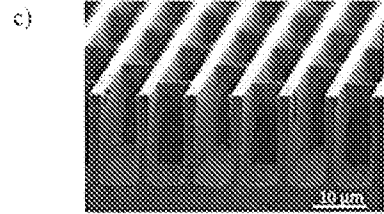


FIG. 2c

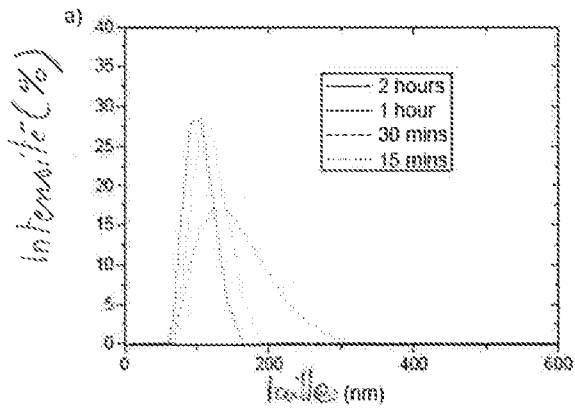


FIG. 3a

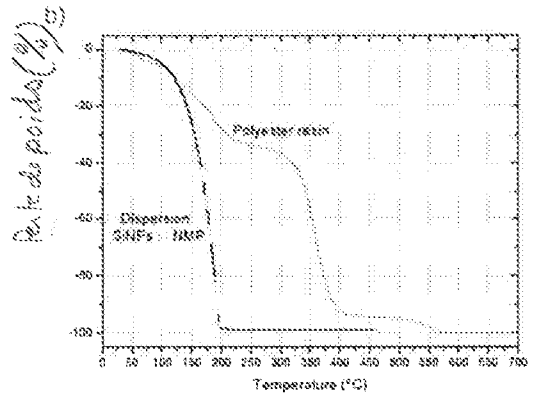


FIG. 3b

3/4

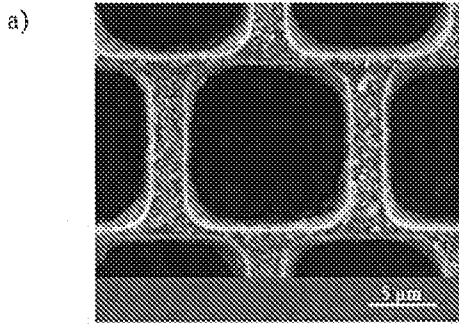


FIG. 4a

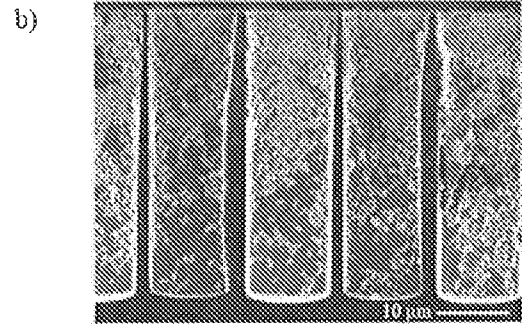


FIG. 4b

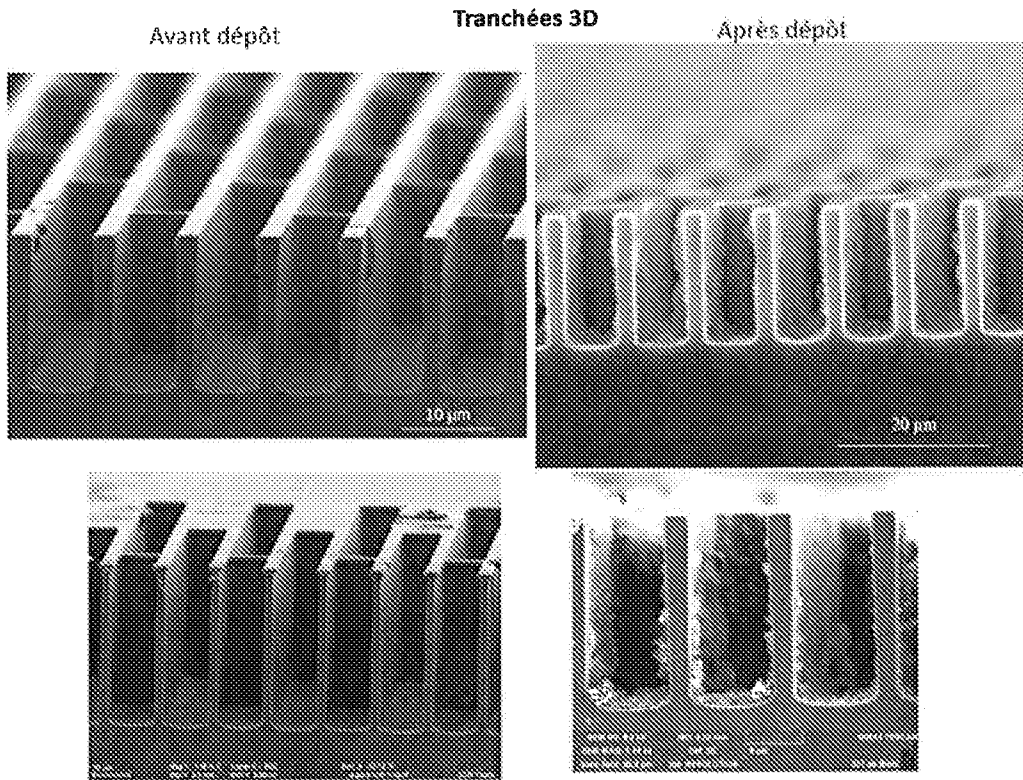


FIG. 5

4/4

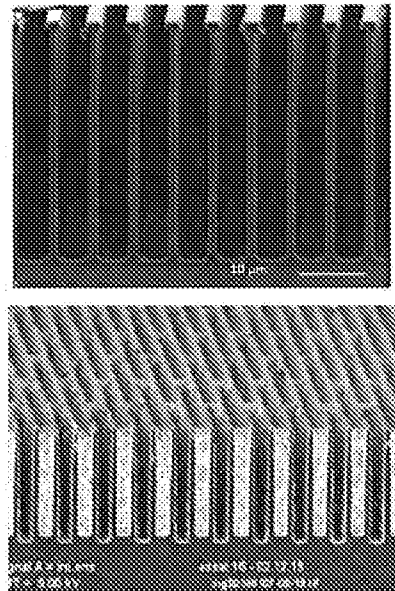
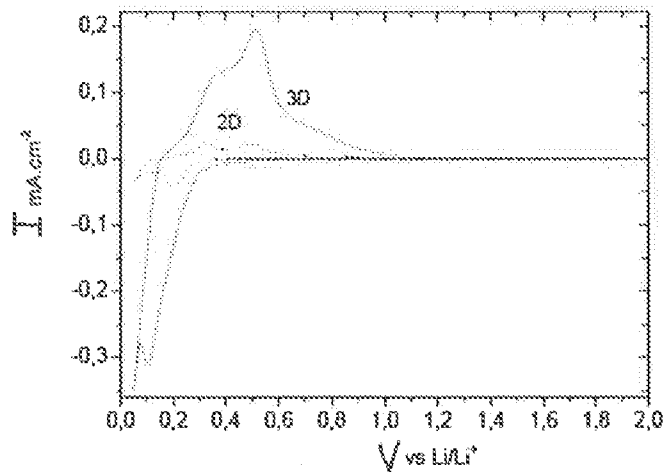


FIG. 6

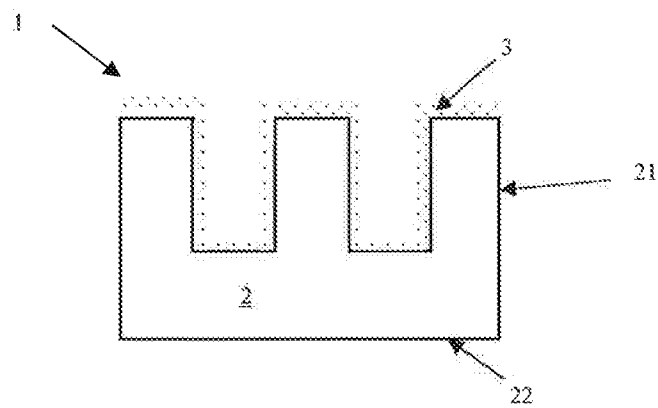


FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/053152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	H01M4/04	H01M4/134	H01M4/1395	H01M4/36	H01M4/38
	H01M4/587	H01M4/62	H01M4/66	H01M4/70	
ADD.	H01M10/04	H01M10/052	H01M4/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/044582 A1 (UNIVERSITÉ FRANÇOIS RABELAIS [FR]) 2 April 2015 (2015-04-02) pages 1, 3-4, 12, 16, 18-19; figures 3a-3e	1-12
A	LOÏC BAGGETTO ET AL: "3D negative electrode stacks for integrated all-solid-state lithium-ion microbatteries", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 20, no. 18, 8 March 2010 (2010-03-08), page 3703, XP055376327, GB ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/b926044g page 3704; figures 4,8	1-12
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 20 December 2017	Date of mailing of the international search report 09/01/2018
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/053152

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2015/010830 A1 (PARK MOON JEONG [KR] ET AL) 8 January 2015 (2015-01-08) paragraphs [0008], [0009], [0014], [0023], [0046], [0052]; claims 1-5,7-12,14	1-12
A	----- EP 3 043 406 A1 (IMEC VZW [BE]; UNIV LEUVEN KATH [BE]) 13 July 2016 (2016-07-13) paragraph [0097]	8
A	----- US 2010/193365 A1 (LOPATIN SERGEY D [US] ET AL) 5 August 2010 (2010-08-05) figure 3E	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2017/053152

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015044582 A1	02-04-2015	FR 3010919 A1 WO 2015044582 A1	27-03-2015 02-04-2015

US 2015010830 A1	08-01-2015	KR 20130097251 A US 2015010830 A1 WO 2013125761 A1	03-09-2013 08-01-2015 29-08-2013

EP 3043406 A1	13-07-2016	EP 3043406 A1 JP 2016136513 A US 2016204427 A1	13-07-2016 28-07-2016 14-07-2016

US 2010193365 A1	05-08-2010	US 2010193365 A1 US 2012237823 A1	05-08-2010 20-09-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053152

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
INV.	H01M4/04	H01M4/134	H01M4/1395	H01M4/36	H01M4/38
	H01M4/587	H01M4/62	H01M4/66	H01M4/70	
ADD.	H01M10/04	H01M10/052	H01M4/02		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE					
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
A	WO 2015/044582 A1 (UNIVERSITÉ FRANÇOIS RABELAIS [FR]) 2 avril 2015 (2015-04-02) pages 1, 3-4, 12, 16, 18-19; figures 3a-3e				1-12
A	----- LOÏC BAGGETTO ET AL: "3D negative electrode stacks for integrated all-solid-state lithium-ion microbatteries", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 20, no. 18, 8 mars 2010 (2010-03-08), page 3703, XP055376327, GB ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/b926044g page 3704; figures 4,8 ----- -/--				1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:					
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée			"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
20 décembre 2017			09/01/2018		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale			Fonctionnaire autorisé		
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Schmidtbauer, H		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2015/010830 A1 (PARK MOON JEONG [KR] ET AL) 8 janvier 2015 (2015-01-08) alinéas [0008], [0009], [0014], [0023], [0046], [0052]; revendications 1-5,7-12,14 -----	1-12
A	EP 3 043 406 A1 (IMEC VZW [BE]; UNIV LEUVEN KATH [BE]) 13 juillet 2016 (2016-07-13) alinéa [0097] -----	8
A	US 2010/193365 A1 (LOPATIN SERGEY D [US] ET AL) 5 août 2010 (2010-08-05) figure 3E -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053152

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015044582 A1	02-04-2015	FR 3010919 A1 WO 2015044582 A1	27-03-2015 02-04-2015
US 2015010830 A1	08-01-2015	KR 20130097251 A US 2015010830 A1 WO 2013125761 A1	03-09-2013 08-01-2015 29-08-2013
EP 3043406 A1	13-07-2016	EP 3043406 A1 JP 2016136513 A US 2016204427 A1	13-07-2016 28-07-2016 14-07-2016
US 2010193365 A1	05-08-2010	US 2010193365 A1 US 2012237823 A1	05-08-2010 20-09-2012