

⑤④ BATTERIE AVEC UN SYSTEME D'ENCAPSULATION RENFORCEE AU NIVEAU DES
ORGANES DE CONTACT.

②② Date de dépôt : 24.12.19.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 25.06.21 Bulletin 21/25.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 09.06.23 Bulletin 23/23.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : GABEN Fabien.

⑦③ Titulaire(s) : *I-TEN Société anonyme à conseil
d'administration.*

⑦④ Mandataire(s) : IXAS CONSEIL.



Description

Titre de l'invention : BATTERIE AVEC UN SYSTEME D'ENCAPSULATION RENFORCEE AU NIVEAU DES ORGANES DE CONTACT

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte aux batteries, notamment aux batteries en couches minces, et plus particulièrement aux systèmes d'encapsulation qui les protègent. Elle présente un nouveau système d'encapsulation qui protège de manière plus efficace les zones de la batterie qui se trouvent à proximité des organes de contact. L'invention concerne plus particulièrement le domaine des batteries à ions de lithium, qui peuvent être encapsulées de cette manière. L'invention concerne également un nouveau procédé de fabrication de batteries à couches minces, présentant une architecture et une encapsulation nouvelles qui leur confèrent une autodécharge particulièrement faible, et une durée de vie améliorée.

Etat de la technique

[0002] Certains types de batteries, et en particulier certains types de batteries en couches minces, doivent être encapsulées pour être durables car l'oxygène et l'humidité les dégradent. En particulier, les batteries à ions de lithium sont très sensibles à l'humidité. Le marché demande une durée de vie supérieure à 10 ans ; il faut pourvoir disposer d'une encapsulation qui permet de garantir cette durée de vie.

[0003] Les batteries à ions de lithium en couches minces sont des empilements multicouches qui comprennent des couches d'électrodes et d'électrolyte dont l'épaisseur est typiquement comprise entre environ un μm et une dizaine de μm . Elles peuvent comprendre un empilement de plusieurs cellules élémentaires. On observe que ces batteries sont sensibles à l'autodécharge. En fonction du positionnement des électrodes, notamment de la proximité des bords des électrodes pour les batteries multicouches et de la propreté des découpes, un courant de fuite peut apparaître sur les extrémités, un court-circuit rampant qui diminue la performance de la batterie. Ce phénomène est exacerbé si le film d'électrolyte est très mince.

[0004] Ces batteries à ions de lithium entièrement solides en couches minces utilisent le plus souvent des anodes comportant une couche de lithium métallique. On observe que les matériaux d'anode présentent une forte variation de leur volume pendant les cycles de charge et décharge de la batterie. En effet, lors d'un cycle de charge et de décharge, une partie du lithium métallique est transformée en ions de lithium qui s'insèrent dans la structure des matériaux de cathode, ce qui s'accompagne d'une réduction du volume de l'anode. Cette variation cyclique du volume peut détériorer les contacts mécaniques

et électriques entre les couches d'électrodes et d'électrolyte. Cela diminue les performances de la batterie au cours de sa vie.

- [0005] La variation cyclique du volume des matériaux d'anode induit également une variation cyclique du volume des cellules des batteries. Elle engendre ainsi des contraintes cycliques sur le système d'encapsulation, susceptibles d'amorcer des fissures qui sont à l'origine de la perte d'étanchéité (ou même d'intégrité) du système d'encapsulation. Ce phénomène est une autre cause de la diminution des performances de la batterie au cours de sa vie
- [0006] En effet, les matériaux actifs des batteries à ions de lithium sont très sensibles à l'air et en particulier à l'humidité. Les ions de lithium mobiles réagissent spontanément avec des traces d'eau pour former du LiOH, conduisant à un vieillissement calendaire des batteries. Tous les matériaux à insertion et électrolytes conducteurs des ions de lithium ne sont pas réactifs au contact de l'humidité. A titre d'exemple, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ne se détériore pas au contact de l'atmosphère ou de traces d'eau. En revanche, dès qu'il est chargé en lithium sous forme $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec $x > 0$, alors le surplus de lithium inséré (x) est, quant à lui, sensible à l'atmosphère et réagit spontanément avec les traces d'eau pour former du LiOH. Le lithium ayant réagi n'est alors plus disponible pour le stockage d'électricité, induisant une perte de capacité de la batterie.
- [0007] Pour éviter l'exposition des matériaux actifs de la batterie à ions de lithium à l'air et à l'eau et empêcher ce type de vieillissement, il est essentiel de la protéger par un système d'encapsulation. De nombreux systèmes d'encapsulation pour des batteries en couches minces sont décrits dans la littérature.
- [0008] Le document US 2002 / 0 071 989 décrit un système d'encapsulation d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant un empilement d'une première couche d'un matériau diélectrique choisi parmi l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), le nitrure de silicium (Si_3N_4), le carbure de silicium (SiC), l'oxyde de tantale (Ta_2O_5) et le carbone amorphe, d'une seconde couche d'un matériau diélectrique et d'une couche d'étanchéité disposée sur la seconde couche et recouvrant la totalité de la batterie.
- [0009] Le document US 5 561 004 décrit plusieurs systèmes de protection d'une batterie à ions de lithium en couches minces. Un premier système proposé comprend une couche de parylène recouverte d'un film d'aluminium déposée sur les composants actifs de la batterie. Toutefois, ce système de protection contre la diffusion de l'air et de la vapeur d'eau n'est efficace que pendant environ un mois. Un deuxième système proposé comprend des couches alternées de parylène (500 nm d'épaisseur) et de métal (environ 50 nm d'épaisseur). Le document précise qu'il est préférable de revêtir ces batteries encore d'une couche d'époxy durcie aux ultraviolets (UV) de manière à réduire la vitesse de dégradation de la batterie par des éléments atmosphériques.
- [0010] Selon l'état de la technique la plupart des batteries à ions de lithium sont encapsulées

dans des feuilles de polymère métallisées (appelées « pouch ») refermées autour de la cellule batterie et thermoscellées au niveau des rubans (appelés « tabs ») de connectique. Ces emballages sont relativement souples et les connections positive et négative de la batterie sont alors noyées dans le polymère thermoscellé qui a servi à refermer l'emballage autour de la batterie. Toutefois, cette soudure entre les feuilles de polymère n'est pas totalement étanche aux gaz de l'atmosphère, les polymères servant à thermo-sceller la batterie sont assez perméables aux gaz de l'atmosphère. On observe que la perméabilité augmente avec la température, ce qui accélère le vieillissement.

[0011] Cependant la surface de ces soudures exposées à l'atmosphère reste très faible, et le reste du packaging est constitué de feuilles d'aluminium pris en sandwich entre ces feuilles de polymère. En général, deux feuilles d'aluminium sont associées afin de minimiser les effets liés à la présence de trous, de défauts dans chacune de ces feuilles d'aluminium. La probabilité pour que deux défauts, sur chacun des feuillets soient alignés est fortement réduite.

[0012] Ces technologies de packaging permettent de garantir environ 10 à 15 ans de durée de vie calendaire pour une batterie de 10 Ah de 10 x 20 cm² de surface, dans des conditions normales d'utilisation. Si la batterie est exposée à une température élevée, cette durée de vie peut se réduire à moins de 5 ans ; cela reste insuffisant pour de nombreuses applications. Des technologies similaires peuvent être utilisées pour d'autres composants électroniques, tels que des condensateurs, des composants actifs.

[0013] En conséquence, il existe un besoin pour des systèmes et des procédés d'encapsulation de batteries en couches minces et d'autres composants électroniques, qui protègent le composant contre l'air, l'humidité et les effets de la température. Le système d'encapsulation doit être étanche et hermétique, doit envelopper et recouvrir totalement le composant ou la batterie, et doit également permettre de séparer galvaniquement les bords d'électrodes de signes opposés afin d'éviter tout court-circuit rampant.

[0014] Un objectif de la présente invention est de remédier au moins en partie aux inconvénients de l'art antérieur évoqués ci-dessus.

[0015] Un autre objectif de la présente invention est de proposer des batteries à ions de lithium dotées d'une durée de vie très élevée et présentant une faible autodécharge.

Objets de l'invention

[0016] Le système d'encapsulation conforme à l'invention est avantageusement de type rigide. Les cellules de la batterie sont rigides et de dimensions stables, liés au choix initial des matériaux. Compte tenu de cela, le système d'encapsulation obtenu conformément à l'invention est efficace.

[0017] L'invention prévoit de réaliser un système d'encapsulation déposé avantageusement sous vide. Cela permet d'éviter la présence de liquide et de polymère dans la batterie,

ce qui induit la possibilité d'utiliser des procédés à haute température,. Le procédé conforme à l'invention est également bien adapté au recouvrement des surfaces mésoporeuses.

- [0018] Au moins un des objectifs ci-dessus est atteint par l'intermédiaire d'au moins l'un des objets selon l'invention tel que présenté ci-après. La présente invention propose comme premier objet une batterie comprenant :
- [0019] - au moins une cellule élémentaire, ladite cellule élémentaire comprenant successivement un substrat collecteur de courant anodique, une couche d'anode, une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, une couche de cathode, et un substrat collecteur de courant cathodique,
- [0020] - un système d'encapsulation recouvrant au moins une partie de la périphérie extérieure de ladite cellule élémentaire,
- [0021] - au moins un organe de contact anodique, apte à assurer le contact électrique entre ladite cellule élémentaire et un élément conducteur externe, ladite batterie comprenant une surface de contact définissant au moins une zone de connexion anodique,
- [0022] - et au moins un organe de contact cathodique, apte à assurer le contact électrique avec un élément conducteur externe, ladite batterie comprenant une surface de contact définissant au moins une zone de connexion cathodique,
- [0023] ladite batterie étant caractérisée en ce que :
- [0024] le système d'encapsulation comprend:
- [0025] - au moins une première couche de recouvrement (2), de préférence choisie parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide, la silice sol-gel, la silice organique et/ou un mélange de ceux-ci, déposée sur la batterie,
- [0026] - au moins une deuxième couche de recouvrement (3) composée d'une matière électriquement isolante, déposée à la périphérie externe de ladite première couche de recouvrement par dépôt de couches atomiques,
- [0027] étant entendu que cette séquence d'au moins une première couche de recouvrement et d'au moins une deuxième couche de recouvrement peut être répétée z fois avec $z \geq 1$, et que la dernière couche du système d'encapsulation déposée est une dite deuxième couche de recouvrement (3) composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de couches atomiques, et en ce que
- [0028] chacun des organes de contact anodique et cathodique comprend :
- [0029] - une première couche de connexion électrique, disposée sur au moins la zone de connexion anodique et au moins la zone de connexion cathodique, cette première couche comprenant un matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence une résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel, chargé en particules électriquement conductrices et encore plus préférentiellement une

résine polymérique chargée en graphite,

[0030] - une deuxième couche de connexion électrique comprenant une feuille métallique disposée sur la première couche de matériau chargé en particules électriquement conductrices.

[0031] Avantageusement, chacun des organes de contact anodique et cathodique comprend une troisième couche de connexion électrique comprenant une encre conductrice disposée sur la deuxième couche de connexion électrique.

[0032] La présente invention propose comme second objet un procédé de fabrication d'une batterie, ladite batterie comprenant :

[0033] - au moins une cellule élémentaire, ladite cellule élémentaire comprenant successivement un substrat collecteur de courant anodique, une couche d'anode, une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, une couche de cathode, et un substrat collecteur de courant cathodique,

[0034] - un système d'encapsulation recouvrant au moins une partie de la périphérie extérieure d'au moins la cellule élémentaire,

[0035] - au moins un organe de contact anodique, apte à assurer le contact électrique entre au moins la cellule élémentaire et un élément conducteur externe, ladite batterie comprenant une surface de contact définissant au moins une zone de connexion anodique,

[0036] - et au moins un organe de contact cathodique, apte à assurer le contact électrique avec un élément conducteur externe, ladite batterie comprenant une surface de contact définissant au moins une zone de connexion cathodique,

[0037] ledit procédé de fabrication comprenant :

[0038] a) l'approvisionnement d'au moins une feuille de substrat collecteur de courant anodique revêtue d'une couche d'anode, et optionnellement revêtue d'une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, appelée ci-après feuille anodique,

[0039] b) l'approvisionnement d'au moins une feuille de substrat collecteur de courant cathodique revêtue d'une couche de cathode, et optionnellement revêtue d'une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, appelée ci-après feuille cathodique, étant entendu qu'au moins une des feuille anodique et feuille cathodique est revêtu d'une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte,

[0040] c) la réalisation d'un empilement (I) alterné d'au moins une feuille anodique et d'au moins une feuille cathodique, de manière à obtenir successivement au moins un substrat collecteur de courant anodique, au moins une couche d'anode, au moins une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, au moins une couche de cathode, et au moins un substrat collecteur de courant ca-

thodique,

- [0041] d) la réalisation d'un traitement thermique et/ou d'une compression mécanique de l'empilement de feuilles alternées obtenu à l'étape c), de manière à former un empilement consolidé,
- [0042] e) la réalisation d'une étape d'encapsulation dudit empilement consolidé, en déposant :
- [0043] - au moins une première couche de recouvrement, de préférence choisie parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide, la silice sol-gel, la silice organique et/ou un mélange de ceux-ci, sur la batterie, et puis
- [0044] - au moins une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, déposée à la périphérie externe d'au moins la première couche de recouvrement par dépôt de couches atomiques,
- [0045] étant entendu que la séquence d'au moins une première couche de recouvrement et d'au moins une deuxième couche de recouvrement peut être répétée z fois avec $z \geq 1$ et que la dernière couche du système d'encapsulation déposée est une dite deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de couches atomiques,
- [0046] f) la réalisation de deux découpes (D_n , D'_n) de manière à former un empilement découpé mettant à nu au moins les zones de connexion anodique et cathodique,
- [0047] g) la réalisation d'organes de contact anodique et cathodique comprenant :
- [0048] – le dépôt sur au moins la zone de connexion anodique et au moins la zone de connexion cathodique, de préférence sur au moins la surface de contact, d'une première couche de connexion électrique de matériau chargé en particules électriquement conductrices, ladite première couche étant de préférence formée de résine polymérique et/ou d'un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices,
- optionnellement, lorsque ladite première couche est formée de résine polymérique et/ou d'un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices, une étape de séchage suivie d'une étape de polymérisation de ladite résine polymérique et/ou dudit matériau obtenu par un procédé sol-gel,
- le dépôt, sur la première couche, d'une deuxième couche de connexion électrique comprenant une feuille métallique disposée sur la première couche de connexion électrique.
- [0049] Avantageusement, le procédé comprend après l'étape g), sur au moins les zones de connexion anodique et cathodique de la batterie, revêtue de la première et de la deuxième couche de connexion électrique, une étape h) de dépôt d'une encre

conductrice.

[0050] Avantageusement, ladite matière électriquement isolante est choisie parmi Al_2O_3 , SiO_2 , SiO_yN_x , et les résines époxydes.

[0051] Avantageusement, la deuxième couche de recouvrement comprend du parylène N.

[0052] Avantageusement, l'épaisseur de la première couche de recouvrement est comprise entre 1 μm et 50 μm , de préférence d'environ 10 μm et en ce que l'épaisseur de la deuxième couche de recouvrement est inférieure à 200 nm, de préférence comprise entre 5 nm et 200 nm, et encore plus préférentiellement d'environ 50 nm.

[0053] Avantageusement, ladite batterie est une batterie à ions de lithium.

Figures

[0054] Les figures 1 à 2 montrent de manière schématique des batteries multicouches encapsulées selon différents modes de réalisation de l'invention. Elles correspondent à des coupes transversales perpendiculaires à l'épaisseur des couches.

[0055] [fig.1] montre une batterie comprenant un système d'encapsulation selon l'invention qui est formé de deux couches superposées.

[0056] [fig.2] montre une batterie comprenant un système d'encapsulation similaire qui comprend deux successions de deux couches.

Description de l'invention

[0057] La présente invention s'applique à une cellule électrochimique dite élémentaire, c'est-à-dire à un empilement comprenant successivement un collecteur de courant anodique, une couche d'anode, une couche d'un matériaux d'électrolyte ou un séparateur imprégné d'un électrolyte, une couche de cathode et un collecteur de courant cathodique. Ledit collecteur est appelé ici aussi « substrat collecteur », à savoir substrat collecteur anodique et substrat collecteur cathodique.

[0058] La présente invention s'applique également à une batterie comportant un empilement de plusieurs cellules élémentaires.

[0059] Nous décrivons ici l'encapsulation qui représente un aspect essentiel de l'invention, en nous référant aux figures 1 et 2. La batterie est désignée de manière générale par le repère numérique **1**. Le repère **10** désigne de manière globale une face latérale de la batterie **1** sur laquelle on verrait, dans une coupe parallèle au plan de vue (i.e. dans le plan de la feuille de papier sur laquelle la figure est imprimée), les couches alternées qui représentent l'empilement de la batterie, qui est exemple un « mille-feuille » formé d'une succession de couches de collecteur anodique / d'anode / d'électrolyte ou séparateur imprégné / de cathode / de collecteur cathodique.

[0060] Après la réalisation de l'empilement des couches qui constituent la batterie et l'étape de traitement thermique et/ou mécanique permettant la consolidation de l'empilement (ce traitement pouvant être un traitement de thermocompression, comprenant

l'application simultanée d'une pression et d'une température élevée), on encapsule cet empilement en déposant un système d'encapsulation **4** pour assurer la protection de la cellule de la batterie vis-à-vis de l'atmosphère. Le système d'encapsulation doit être stable chimiquement, résister à une température élevée et être imperméable à l'atmosphère pour jouer sa fonction de couche barrière.

- [0061] L'empilement peut être recouvert d'un système d'encapsulation **4** comprenant :
- [0062] - une première couche de recouvrement **2** dense et isolante, de préférence choisie parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide, la silice sol-gel, la silice organique et/ou un mélange de ceux-ci, déposée sur l'empilement de feuilles anodiques entaillées et cathodiques entaillées ; et
- [0063] - une deuxième couche de recouvrement **3** composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de couches atomiques sur l'empilement de feuilles anodique et cathodique ou sur ladite première couche de recouvrement.
- [0064] Cette séquence peut être répétée z fois avec $z \geq 1$. Elle présente un effet barrière, qui est d'autant plus important que la valeur de z est élevée. Il est important que la dernière couche du système d'encapsulation soit une couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante pour que le système d'encapsulation soit intégralement étanche.
- [0065] On voit ainsi que sur la [fig.1], le système d'encapsulation **4** est constitué d'une simple séquence de première couche de recouvrement **2** et de deuxième couche de recouvrement **3**, alors que sur la [fig.1], on superpose une première séquence 2a,3a formée par une première couche de recouvrement 2a et d'une deuxième couche de recouvrement 3a, suivie par une deuxième séquence 2b,3b de même type.
- [0066] Typiquement, la première couche de recouvrement **2** est sélectionnée dans le groupe formé par : les silicones (déposés par exemple par imprégnation ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à partir d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO)), les résines epoxy, le polyimide, le polyamide, le poly-para-xylylène (appelé aussi poly(p-xylylène), mais plus connu sous le terme parylène), et/ou un mélange de ceux-ci. Cette première couche de recouvrement permet de protéger les éléments sensibles de la batterie de son environnement. L'épaisseur de ladite première couche de recouvrement est, de préférence, comprise entre 0,5 μm et 3 μm .
- [0067] Cette première couche de recouvrement est utile surtout lorsque les couches d'électrolytes et d'électrodes de la batterie présentent des porosités : elle agit comme une couche de planarisation, qui présente également un effet de barrière. A titre d'exemple, cette première couche est capable de tapisser la surface des micro-porosités débouchantes sur la surface de la couche, pour en fermer l'accès.
- [0068] Dans cette première couche de recouvrement **2**, différentes variantes de parylène peuvent être utilisées. Elle peut être en parylène de type C, en parylène de type D, en

parylène de type N (CAS 1633-22-3), en parylène de type F, ou en un mélange de parylène de type C, D, N et/ou F. Le parylène est un matériau diélectrique, transparent, semi cristallin, qui présente une grande stabilité thermodynamique, une excellente résistance aux solvants ainsi qu'une très faible perméabilité. Le parylène a également des propriétés barrières. On préfère dans le cadre de la présente invention le parylène de type F.

[0069] Cette première couche de recouvrement **2** est avantageusement obtenue à partir de la condensation de monomères gazeux déposés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur les surfaces de l'empilement de la batterie, ce qui permet d'avoir un recouvrement conforme, mince et uniforme de l'ensemble des surfaces accessibles de l'empilement. Cette première couche de recouvrement est avantageusement rigide ; elle ne peut pas être considérée comme une surface souple.

[0070] La deuxième couche de recouvrement **3** est composée d'une matière électriquement isolante, de préférence inorganique. Elle est avantageusement déposée par dépôt de couches atomiques (en anglais « Atomic Layer Deposition », ALD), par PECVD, par HDPCVD (en anglais « High Density Plasma Chemical Vapor Deposition ») ou par ICPCVD (Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition en anglais) de manière à obtenir un recouvrement conforme de l'ensemble des surfaces accessibles de l'empilement préalablement recouvert de la première couche de recouvrement. Les couches déposées par ALD sont très fragiles mécaniquement et nécessitent une surface d'appui rigide pour assurer leur rôle protecteur. Le dépôt d'une couche fragile sur une surface souple conduirait à la formation de fissures, engendrant une perte d'intégrité de cette couche de protection. Par ailleurs, la croissance de la couche déposée par ALD est influencée par la nature du substrat. Une couche déposée par ALD sur un substrat présentant des zones de natures chimiques différentes aura une croissance inhomogène, pouvant engendrer une perte d'intégrité de cette couche de protection. Pour cette raison il est utile que cette deuxième couche prenne appui sur ladite première couche, ce qui assure un substrat de croissance chimiquement homogène.

[0071] Les techniques de dépôt par ALD sont particulièrement bien adaptées pour recouvrir des surfaces présentant une forte rugosité de manière totalement étanche et conforme. Elles permettent de réaliser des couches conformes, exemptes de défauts, tels que des trous (couches dits « pinhole free », i.e. exemptes de trous) et représentent de très bonnes barrières. Leur coefficient WVTR est extrêmement faible. Le coefficient WVTR (Water Vapor Transmission Rate) permet d'évaluer la perméance à la vapeur d'eau du système d'encapsulation. Plus le coefficient WVTR est faible plus le système d'encapsulation est étanche. L'épaisseur de cette deuxième couche est avantageusement choisie en fonction du niveau d'étanchéité aux gaz souhaité, i.e du coefficient WVTR souhaité et dépend de la technique de dépôt utilisée, notamment parmi

l'ALD, le PECVD, HDPCVD et le HDCVDICPCVD. Avantagusement, cette deuxième couche présente, de préférence, une perméance à la vapeur d'eau (coefficient WVTR ou WVTR) inférieure à 10^{-5} g/m².d. La mesure de la perméance à la vapeur d'eau (WVTR) peut se faire à l'aide d'une méthode qui fait l'objet du US 7,624,621 et qui est également décrite dans la publication « *Structural properties of ultraviolet cured polysilazane gas barrier layers on polymer substrates* » par A. Mortier et al., parue dans la revue Thin Solid Films 6+550 (2014) 85-89.

- [0072] Ladite deuxième couche de recouvrement **3** peut être en matériau céramique, en matériau vitreux ou en matériau vitrocéramique, par exemple sous forme d'oxyde, de type Al₂O₃, de Ta₂O₅, de nitrure, de phosphates, d'oxynitrure, ou de siloxane. Cette deuxième couche de recouvrement présente, de préférence, une épaisseur comprise entre 10 nm et 50 nm.
- [0073] Cette deuxième couche de recouvrement **3** déposée par ALD, par PECVD, par HDPCVD (en anglais « High Density Plasma Chemical Vapor Deposition ») ou par ICPCVD (Inductively Coupled Plasma Chemical Vapour Deposition en anglais) sur la première couche de recouvrement permet d'une part, d'assurer l'étanchéité de la structure, i.e. d'empêcher la migration de l'eau à l'intérieur de l'objet et d'autre part de protéger la première couche de recouvrement, de préférence de parylène de type F, de l'atmosphère, notamment de l'air et de l'humidité, des expositions thermiques afin d'éviter sa dégradation. Cette deuxième couche de recouvrement améliore ainsi la durée de vie de la batterie encapsulée.
- [0074] La couche externe de la séquence multicouche d'une première couche de recouvrement dense et isolante, de préférence choisi parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide et/ou un mélange de ceux-ci, peut être déposée sur l'empilement de feuilles anodiques entaillées et cathodiques entaillées, et d'une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de couches atomiques sur ladite première couche de recouvrement, est obligatoirement une couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante déposée par dépôt de couches atomiques afin d'éviter les court-circuits au niveau de l'interface organes de contact / système d'encapsulation.
- [0075] L'empilement ainsi enrobée est ensuite découpée par tout moyen approprié selon les lignes de coupes D'n et Dn de manière à mettre à nu les zones de connexions anodiques et cathodiques et à obtenir des batteries unitaires. Ces lignes sont montrées sur les figures 1 et 2.
- [0076] Des organes de contact (contacts électriques) sont ajoutés au niveau où les zones de connexions cathodiques, respectivement anodiques sont apparentes. Ces zones de contact sont, de préférence, disposées sur des côtés opposés de l'empilement de la

batterie pour collecter le courant (collecteurs de courant latéraux). Les organes de contact sont disposés sur au moins la zone de connexion cathodique et sur au moins la zone de connexion anodique, de préférence sur la face de l'empilement enrobé et découpé comprenant au moins la zone de connexion cathodique et sur la face de l'empilement enrobé et découpé comprenant au moins la zone de connexion anodique.

- [0077] De préférence, les organes de contact sont constitués, aux abords des zones de connexions cathodique et anodique, d'un empilement de couches comprenant successivement une première couche de connexion électrique **5** comprenant un matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence une résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel, chargé en particules électriquement conductrices et encore plus préférentiellement une résine polymérique chargée en graphite, et une deuxième couche constituée d'une feuille métallique disposée sur la première couche.
- [0078] La première couche de connexion électrique **5** permet de fixer la deuxième couche de connexion électrique **6** subséquente tout en procurant de la « souplesse » à la connectique sans rompre le contact électrique lorsque le circuit électrique est soumis à des contraintes thermiques et/ou vibratoires.
- [0079] La deuxième couche de connexion électrique **6** est une feuille métallique. Cette deuxième couche de connexion électrique est utilisée pour protéger durablement de l'humidité les batteries. D'une manière générale, pour une épaisseur donnée de matériau, les métaux permettent de réaliser des films très étanches, plus étanches que ceux à base de céramiques et encore plus étanches que ceux à base de polymères qui sont généralement peu hermétiques au passage de molécules d'eau. Elle permet d'augmenter la durée de vie calendaire de la batterie en réduisant le WVTR au niveau des organes de contact.
- [0080] Avantageusement, une troisième couche de connexion électrique **7** comprenant une encre conductrice peut être déposée sur la deuxième couche de connexion électrique **6** ; elle sert à réduire le WVTR, ce qui augmente la durée de vie de la batterie.
- [0081] Les organes de contact permettent de reprendre les connexions électriques alternativement positives et négatives sur chacune des extrémités. Ces organes de contact permettent de réaliser les connexions électriques en parallèle entre les différents éléments de batterie. Pour cela, seules les connexions cathodiques sortent sur une extrémité, et les connexions anodiques sont disponibles sur une autre extrémité.
- [0082] Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté à la fabrication de batteries entièrement solides, i.e. de batteries dont les électrodes et l'électrolyte sont solides et ne comprennent pas de phase liquide, même imprégnées dans la phase solide.
- [0083] Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté à la fabrication de batteries considérées comme quasi-solides comprenant au moins un séparateur imprégné d'un

électrolyte.

- [0084] Ledit séparateur est, de préférence, une couche inorganique poreuse présentant :
- [0085] – une porosité, de préférence, une porosité mésoporeuse, supérieure à 30%, de préférence comprise entre 35% et 50%, et encore plus préférentiellement entre 40 % et 50 %,
 - des pores de diamètre moyen D_{50} inférieur à 50 nm.
- [0086] Le séparateur est souvent compris comme étant intercalé entre les électrodes. Dans le présent exemple de réalisation, il s'agit d'un filtre céramique ou vitrocéramique déposé sur au moins une des électrodes, et fritté pour réaliser l'assemblage solide des batteries. Le fait qu'un liquide soit nano comprimé à l'intérieur de ce séparateur confère des propriétés de quasi solide à la batterie finale.
- [0087] L'épaisseur du séparateur est avantageusement inférieure à 10 μm , et préférentiellement compris entre 3 μm et 16 μm , de préférence entre 3 μm et 6 μm , plus préférentiellement entre 2,5 μm et 4,5 μm , de manière à réduire l'épaisseur finale de la batterie sans amoindrir ses propriétés. Les pores du séparateur sont imprégnés par un électrolyte, de préférence, par une phase porteuse d'ions de lithium telle que des électrolytes liquides ou un liquide ionique contenant des sels de lithium. Le liquide « nanoconfiné » ou « nanopiégé » dans les porosités, et en particulier dans les mésoporosités, ne peut plus ressortir. Il est lié par un phénomène appelé ici « d'absorption dans la structure mésoporeuse » (qui ne semble pas avoir été décrit dans la littérature dans le contexte des batteries à ions de lithium) et il ne peut plus sortir même lorsque la cellule est mise sous vide. Une telle batterie est alors considérée comme quasi-solide.
- [0088] Le procédé selon l'invention, et le système d'encapsulation, peut notamment être appliqué à tout type de batterie en couches minces, notamment à tout type de batterie à ions de lithium.
- [0089] Ces batteries à ions de lithium peuvent être des batteries à ions de lithium multicouches tout solide, , des batteries à ions de lithium multicouches quasi-solide et peuvent notamment être des microbatteries à ions de lithium multicouches tout solide. D'une manière plus générale, ces batteries à ions de lithium peuvent notamment utiliser des couches d'anode, des couches d'électrolyte et des couches de cathodes comme telles décrites dans le document WO 2013/064777 dans le cadre d'une microbatterie, à savoir des couches d'anode faites à partir d'un ou plusieurs des matériaux décrites dans la revendication 13 de ce document, des couches de cathodes faites à partir d'un ou plusieurs des matériaux décrites dans la revendication 14 de ce document, et des couches d'électrolytes faites à partir d'un ou plusieurs des matériaux décrites dans la revendication 15 de ce document .
- [0090] La batterie selon l'invention peut être une microbatterie aux ions de lithium, une mi-

nibatterie aux ions de lithium, ou encore une batterie à ions de lithium de forte puissance. En particulier, elle peut conçue et dimensionnée de manière à avoir une capacité inférieure ou égale à environ 1 mA h (appelée couramment « microbatterie »), de manière à avoir une puissance supérieure à environ 1 mA h jusqu'à environ 1 A h (appelée couramment « minibatterie »), ou encore de manière à avoir une capacité supérieure à environ 1 A h (appelée couramment « batterie de puissance »). De manière typique, les microbatteries sont conçues de manière à être compatibles avec les procédés de fabrication de la microélectronique.

[0091] Les batteries de chacune de ces trois gammes de puissance peuvent être réalisées :

- [0092] – soit avec des couches de type « tout solide », i.e. dépourvues de phases liquides ou pâteuses imprégnées (lesdites phases liquides ou pâteuses pouvant être un milieu conducteur d'ions de lithium, capable d'agir comme électrolyte),
- soit avec des couches de type « tout solide » mésoporeuses, imprégnées par une phase liquide ou pâteuse, typiquement un milieu conducteur d'ions de lithium, qui entre spontanément à l'intérieur de la couche et qui ne ressort plus de cette couche, de sorte que cette couche puisse être considérée comme quasi-solide,
- soit avec des couches poreuses imprégnées (i.e. couches présentant un réseau de pores ouverts qui peuvent être imprégnés avec une phase liquide ou pâteuse, et qui confère à ces couches des propriétés humides).

Exemple

[0093] Nous donnons ici un exemple de réalisation d'une batterie selon l'invention.

[0094] - Fabrication d'une batterie utilisant des encapsulations et organes de contact électriques selon l'invention

[0095] o Réalisation d'une anode à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:

[0096] On a préparé des nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme matériau d'anode par broyage de manière à obtenir une taille de particules inférieure à 100 nm. Les nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ont ensuite été dispersées dans de l'éthanol absolu à 10 g/l avec quelques ppm d'acide citrique afin d'obtenir une suspension de nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

[0097] Les électrodes négatives ont été préparées par dépôt électrophorétique des nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ contenues dans la suspension préalablement préparée, sur des feuillards en acier inoxydables. Le film de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (environ 1 μm) a été déposé sur les deux faces du substrat. Ces films ont ensuite été traités thermiquement à 600°C pendant 1 heure afin de souder les nanoparticules entre-elles, d'améliorer l'adhérence au substrat et de parfaire la recristallisation du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

[0098] o Réalisation d'une cathode à base de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$:

[0099] On a préparé des nanoparticules cristallines de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ avec $x = y = 0,05$

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

- [0100] Les électrodes positives ont été préparées par dépôt électrophorétique des nanoparticules de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ avec $x = y = 0,05$ contenues dans la suspension préalablement préparée, sur des feuillets en acier inoxydables. Le film mince de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (environ 1 μm) a été déposé sur les deux faces du substrat. Ces films ont ensuite été traités thermiquement à 600°C pendant 1 heure afin de souder les nanoparticules entre elles, d'améliorer l'adhérence au substrat et de parfaire la recristallisation du $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$.
- [0101] o Réalisation sur les couches d'anode et de cathode précédemment élaborées d'une couche mésoporeuse à partir d'une suspension de Li_3PO_4 :
- [0102] Une suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 a été préparée à partir des deux solutions présentées ci-dessous.
- [0103] 45,76 g de CH_3COOLi , $2\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 448 ml d'eau, puis 224 ml d'éthanol ont été ajoutés sous vive agitation au milieu afin d'obtenir une solution A.
- [0104] 16,24 g de H_3PO_4 (85 wt% dans l'eau) ont été dilués dans 422,4 ml d'eau, puis 182,4 ml d'éthanol ont été ajoutés à cette solution afin d'obtenir une seconde solution appelée ci-après solution B.
- [0105] La solution B a ensuite été ajoutée, sous vide agitation, à la solution A.
- [0106] La solution obtenue, parfaitement limpide après disparition des bulles formées au cours du mélange, a été ajoutée à 4,8 litres d'acétone sous action d'un homogénéiseur de type Ultraturrax™ afin d'homogénéiser le milieu. On a immédiatement observé une précipitation blanche en suspension dans la phase liquide.
- [0107] Le milieu réactionnel a été homogénéisé pendant 5 minutes puis a été maintenu 10 minutes sous agitation magnétique. On a laissé décanter pendant 1 à 2 heures. Le surnageant a été écarté puis la suspension restante a été centrifugée 10 minutes à 6000 g. Ensuite on a ajouté 1,2 l d'eau pour remettre le précipité en suspension (utilisation d'une sonotrode, agitation magnétique). Deux lavages supplémentaires de ce type ont ensuite été effectués à l'éthanol. Sous vive agitation, on a ajouté 15 ml d'une solution de Bis(2-(methacryloyloxy)ethyl)phosphate à 1 g/ml à la suspension colloïdale dans l'éthanol ainsi obtenue. La suspension est ainsi devenue plus stable. La suspension a ensuite été soniquée à l'aide d'une sonotrode. La suspension a ensuite été centrifugée 10 minutes à 6000 g. Le culot a ensuite été redispersé dans 1,2 l d'éthanol puis centrifugé 10 minutes à 6000 g. Les culots ainsi obtenus sont redispersés dans 900 ml d'éthanol afin d'obtenir une suspension à 15 g/l apte à la réalisation d'un dépôt électro-

phorétique.

- [0108] Des agglomérats d'environ 200 nm constitués de particules primaires de Li_3PO_4 de 10 nm ont ainsi été obtenus en suspension dans l'éthanol.
- [0109] Des couches minces poreuses de Li_3PO_4 ont ensuite été déposées par électrophorèse sur la surface des anodes et cathodes précédemment élaborées en appliquant un champ électrique de 20V/cm à la suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 précédemment obtenue, pendant 90 secondes pour obtenir une couche d'environ 2 μm . La couche a ensuite été séchée à l'air à 120°C puis a un traitement de calcination à 350°C pendant 120 minutes a été effectué sur cette couche préalablement séchée afin d'éliminer toute trace de résidus organiques.
- [0110] Plusieurs anodes, respectivement cathodes en couches minces ont été réalisées selon le procédé décrit ci-dessus.
- [0111] o Réalisation d'une batterie comprenant plusieurs cellules électrochimiques :
- [0112] Plusieurs anodes, respectivement cathodes, en couches minces, ont été réalisées selon les exemples précédents. Ces électrodes ont été recouvertes d'une couche séparateur électronique à partir d'une suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 comme indiqué ci-dessus :
- [0113] Après avoir déposé 2 μm de Li_3PO_4 poreux sur chacune des électrodes ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) précédemment élaborées, les deux sous-systèmes ont été empilés de manière à ce que les films de Li_3PO_4 soient en contact. Cet empilement comprenant une succession alternée de cathodes et d'anodes en couches minces recouvertes d'une couche poreuse et dont les films de Li_3PO_4 étaient en contact, a ensuite été pressé à chaud sous vide.
- [0114] Pour ce faire, l'empilement a été placé sous une pression de 5 MPa puis séché sous vide pendant 30 minutes à 10⁻³ bars. Les plateaux de la presse ont ensuite été chauffés à 550°C avec une vitesse de 0,4°C/seconde. A 550°C, l'empilement a ensuite été thermo-compressé sous une pression de 45 MPa pendant 20 minutes, puis le système a été refroidi à température ambiante.
- [0115] Une fois l'assemblage réalisé puis séché à 120°C pendant 48 heures sous vide (10 mbars), un système rigide, multicouche constitué de plusieurs cellules assemblées a été obtenu.
- [0116] o Réalisation d'une cellule électrochimique ou d'une batterie encapsulée :
- [0117] Une cellule électrochimique, respectivement une batterie comprenant plusieurs cellules électrochimiques, a été réalisée selon le précédent exemple. Ces dispositifs sont encapsulés par des couches successives.
- [0118] Une première couche de parylène F (CAS 1785-64-4) d'environ 2 μm d'épaisseur a été déposée par CVD sur la cellule électrochimique, respectivement sur la batterie comprenant plusieurs cellules électrochimiques.

- [0119] Une couche d'alumine Al_2O_3 a ensuite été déposée par ALD sur cette première couche de parylène F. La cellule électrochimique, respectivement la batterie comprenant plusieurs cellules électrochimiques revêtue d'une couche de parylène a été introduite dans la chambre d'un réacteur ALD P300 Picosun™. La chambre du réacteur ALD a été préalablement mise sous vide à 5 hPa et à 120 °C et préalablement soumise pendant 30 minutes à un flux de triméthylaluminium (ci-après TMA, n° CAS : 75-24-1), un précurseur chimique de l'alumine sous azote contenant moins de 3 ppm d'eau ultra-pure de type 1 ($\sigma \approx 0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$) comme gaz porteur à un débit de 150 sccm (cm^3 standard / min), afin de stabiliser l'atmosphère de la chambre du réacteur avant tout dépôt. Après stabilisation de la chambre, une couche d' Al_2O_3 de 30 nm a été déposée par ALD.
- [0120] Une couche de parylène F d'environ 2 μm d'épaisseur a ensuite été déposée par CVD sur la deuxième couche d'alumine Al_2O_3 .
- [0121] Une couche d'alumine Al_2O_3 d'environ 30 nm d'épaisseur a ensuite été déposée par ALD, comme indiqué précédemment, sur cette troisième couche de parylène F.
- [0122] On notera que dans cet exemple qu'il n'y a pas de résine supplémentaire au-dessus de la couche d'ALD, afin de ne pas créer de court-circuit pour le passage des molécules d'eau sous l'interface A.
- [0123] L'empilement ainsi encapsulé a ensuite été découpé suivant des plans de coupe permettant d'obtenir une cellule électrochimique, respectivement une batterie unitaire, avec la mise à nue sur chacun des plans de coupe des collecteurs de courant cathodiques, respectivement anodiques de la cellule électrochimique, respectivement de la batterie. L'empilement encapsulé a ainsi été découpé sur deux des six faces de l'empilement de manière à rendre apparents les collecteurs de courant cathodiques, respectivement anodiques.
- [0124] Cet assemblage a ensuite été imprégné, sous atmosphère anhydre, par trempage dans une solution électrolytique comprenant du PYR14TFSI, et du LiTFSI à 0,7 M. PYR14TFSI est l'abréviation courante de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluoro-méthanesulfonyl)imide. LiTFSI est l'abréviation courante de lithium bis-trifluorométhanesulfonimide (n° CAS : 90076-65-6). Le liquide ionique rentre instantanément par capillarité dans les porosités. Chacune des deux extrémités du système a été maintenue en immersion pendant 5 minutes dans une goutte du mélange électrolytique.
- [0125] o Réalisation des organes de contact d'une cellule électrochimique encapsulée ou d'une batterie encapsulée :
- [0126] Des organes de contact ont ensuite été ajoutées au niveau où les collecteurs de courant cathodiques, respectivement anodiques sont apparents (non revêtus d'électrolyte isolant).

- [0127] Une résine conductrice chargée en carbone de type Dycotec DM-Cap-4701S est appliquée à aux extrémités de la cellule électrochimique, respectivement de la batterie, encapsulée et découpée. Sur cette fine couche de résine conductrice, on vient appliquer une feuille d'acier inoxydable de type 316L de 5 μm d'épaisseur. En maintenant la petite feuille d'inox en contact par pression sur l'extrémité de la batterie, la résine est séchée à 100°C pendant 5 minutes.
- [0128] Une deuxième couche de terminaison est ensuite réalisée aux deux extrémités de la batterie. Cette deuxième couche vient recouvrir les feuilles d'acier inoxydable collées sur chacune des extrémités.
- [0129] Cette deuxième couche est obtenue par immersion des extrémités dans une colle conductrice chargée à l'argent.
- [0130] Les composants sont ensuite traités au tonneau dans un premier bain de sulfamate de nickel acidifié à l'acide borique à 60°C pendant 25 minutes sous un courant de 6 A. Après rinçage, un dépôt d'étain est réalisé sur le dépôt de nickel afin d'assurer la soudabilité du composant. Ce dépôt est également réalisé au tonneau par déposition électrolytique dans un bain de metasulfonate d'étain et d'acide borique à pH 4 à 25°C pendant 35 minutes.

Revendications

[Revendication 1]

Batterie comprenant :

- au moins une cellule élémentaire, ladite cellule élémentaire comprenant successivement un substrat collecteur de courant anodique, une couche d'anode, une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, une couche de cathode, et un substrat collecteur de courant cathodique,
 - un système d'encapsulation recouvrant au moins une partie de la périphérie extérieure de ladite cellule élémentaire, le système d'encapsulation comprenant:
 - au moins une première couche de recouvrement (2), de préférence choisie parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide, la silice sol-gel, la silice organique et/ou un mélange de ceux-ci, déposée sur la batterie,
 - au moins une deuxième couche de recouvrement (3) composée d'une matière électriquement isolante, déposée à la périphérie externe de ladite première couche de recouvrement par dépôt de couches atomiques, étant entendu que cette séquence d'au moins une première couche de recouvrement et d'au moins une deuxième couche de recouvrement peut être répétée z fois avec $z \geq 1$, et que la dernière couche du système d'encapsulation déposée est une dite deuxième couche de recouvrement (3) composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de couches atomiques, et en ce que
 - au moins un organe de contact anodique, apte à assurer le contact électrique entre ladite cellule élémentaire et un élément conducteur externe, ladite batterie comprenant une surface de contact définissant au moins une zone de connexion anodique,
 - et au moins un organe de contact cathodique, apte à assurer le contact électrique avec un élément conducteur externe, ladite batterie comprenant une surface de contact définissant au moins une zone de connexion cathodique,
- ladite batterie étant caractérisée en ce que :
- chacun des organes de contact anodique et cathodique comprend :
- une première couche de connexion électrique, disposée sur au moins la zone de connexion anodique et au moins la zone de connexion cathodique, cette première couche comprenant un matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence une résine po-

lymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel, chargé en particules électriquement conductrices et encore plus préférentiellement une résine polymérique chargée en graphite,

- une deuxième couche de connexion électrique comprenant une feuille métallique disposée sur la première couche de matériau chargé en particules électriquement conductrices.

[Revendication 2]

Batterie selon la revendication 1 caractérisé en ce que chacun des organes de contact anodique et cathodique comprend une troisième couche de connexion électrique comprenant une encre conductrice disposée sur la deuxième couche de connexion électrique.

[Revendication 3]

Procédé de fabrication d'une batterie, ladite batterie comprenant :

- au moins une cellule élémentaire, ladite cellule élémentaire comprenant successivement un substrat collecteur de courant anodique, une couche d'anode, une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, une couche de cathode, et un substrat collecteur de courant cathodique,

- un système d'encapsulation recouvrant au moins une partie de la périphérie extérieure d'au moins la cellule élémentaire,

- au moins un organe de contact anodique, apte à assurer le contact électrique entre au moins la cellule élémentaire et un élément conducteur externe, ladite batterie comprenant une surface de contact définissant au moins une zone de connexion anodique,

- et au moins un organe de contact cathodique, apte à assurer le contact électrique avec un élément conducteur externe, ladite batterie comprenant une surface de contact définissant au moins une zone de connexion cathodique,

ledit procédé de fabrication comprenant :

a) l'approvisionnement d'au moins une feuille de substrat collecteur de courant anodique revêtue d'une couche d'anode, et optionnellement revêtue d'une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, appelée ci-après feuille anodique,

b) l'approvisionnement d'au moins une feuille de substrat collecteur de courant cathodique revêtue d'une couche de cathode, et optionnellement revêtue d'une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, appelée ci-après feuille cathodique, étant entendu qu'au moins une des feuille anodique et feuille cathodique est revêtu d'une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte,

c) la réalisation d'un empilement (I) alterné d'au moins une feuille anodique et d'au moins une feuille cathodique, de manière à obtenir successivement au moins un substrat collecteur de courant anodique, au moins une couche d'anode, au moins une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, au moins une couche de cathode, et au moins un substrat collecteur de courant cathodique,

d) la réalisation d'un traitement thermique et/ou d'une compression mécanique de l'empilement de feuilles alternées obtenu à l'étape c), de manière à former un empilement consolidé,

e) la réalisation d'une étape d'encapsulation dudit empilement consolidé, en déposant :

- au moins une première couche de recouvrement, de préférence choisie parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide, la silice sol-gel, la silice organique et/ou un mélange de ceux-ci, sur la batterie, et puis

- au moins une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, déposée à la périphérie externe d'au moins la première couche de recouvrement par dépôt de couches atomiques,

étant entendu que la séquence d'au moins une première couche de recouvrement et d'au moins une deuxième couche de recouvrement peut être répétée z fois avec $z \geq 1$ et que la dernière couche du système d'encapsulation déposée est une dite deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de couches atomiques,

f) la réalisation de deux découpes (D_n , D'_n) de manière à former un empilement découpé mettant à nu au moins les zones de connexion anodique et cathodique,

g) la réalisation d'organes de contact anodique et cathodique comprenant :

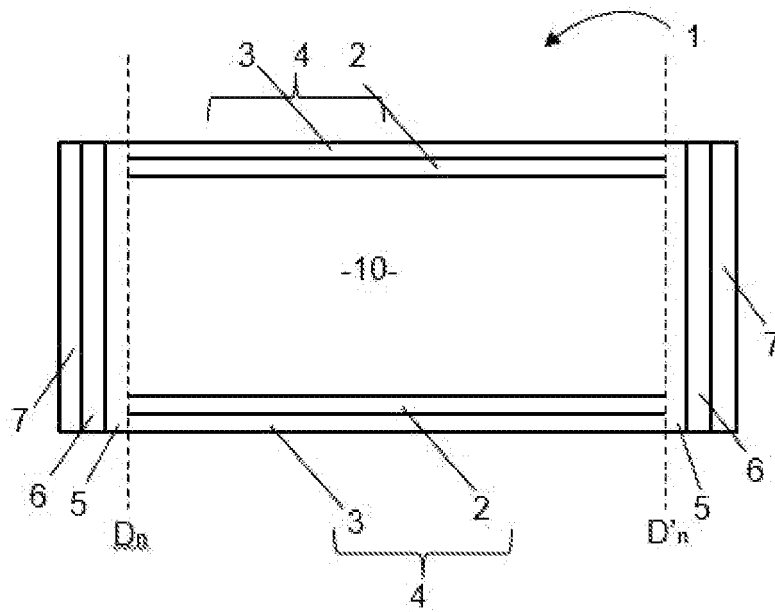
- le dépôt sur au moins la zone de connexion anodique et au moins la zone de connexion cathodique, de préférence sur au moins la surface de contact, d'une première couche de connexion électrique de matériau chargé en particules électriquement conductrices, ladite première couche étant de préférence formée de résine polymérique et/ou d'un matériau

obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices,

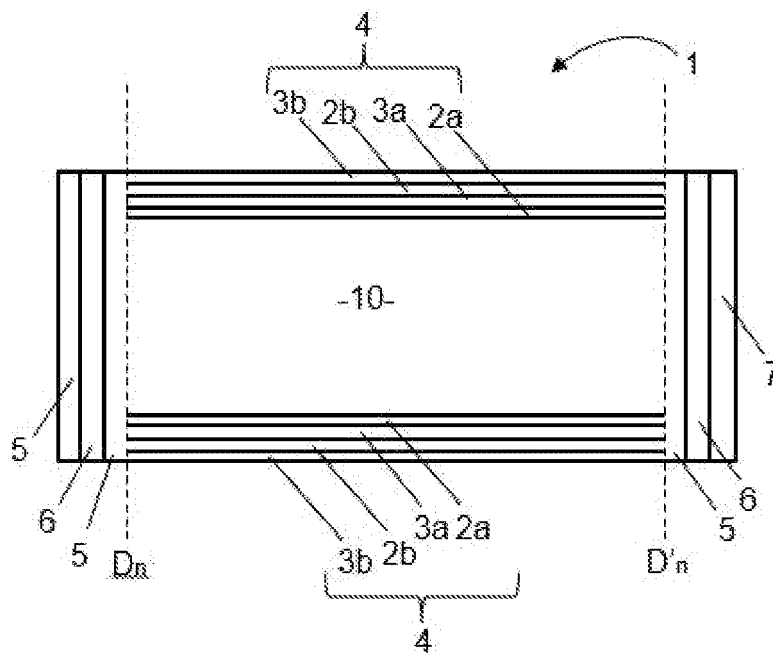
- optionnellement, lorsque ladite première couche est formée de résine polymérique et/ou d'un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices, une étape de séchage suivie d'une étape de polymérisation de ladite résine polymérique et/ou dudit matériau obtenu par un procédé sol-gel,
- le dépôt, sur la première couche, d'une deuxième couche de connexion électrique comprenant une feuille métallique disposée sur la première couche de connexion électrique.

- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 3, dans lequel le procédé comprend après l'étape g), sur au moins les zones de connexion anodique et cathodique de la batterie, revêtue de la première et de la deuxième couche de connexion électrique, une étape h) de dépôt d'une encre conductrice.
- [Revendication 5] Procédé de fabrication d'une batterie selon l'une quelconque des revendications 3 à 4, caractérisé en ce que ladite matière électriquement isolante est choisie parmi Al_2O_3 , SiO_2 , SiO_xN_x , et les résines époxydes.
- [Revendication 6] Procédé de fabrication d'une batterie selon l'une quelconque des revendications 3 à 4, caractérisé en ce que la deuxième couche de recouvrement comprend du parylène N.
- [Revendication 7] Procédé de fabrication d'une batterie selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que l'épaisseur de la première couche de recouvrement est comprise entre 1 μm et 50 μm , de préférence d'environ 10 μm et en ce que l'épaisseur de la deuxième couche de recouvrement est inférieure à 200 nm, de préférence comprise entre 5 nm et 200 nm, et encore plus préférentiellement d'environ 50 nm.
- [Revendication 8] Batterie selon la revendication 1 ou 2, ou procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que ladite batterie est une batterie à ions de lithium.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

WO 2019/215410 A1 (I TEN [FR])
14 novembre 2019 (2019-11-14)

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

WO 2019/002768 A1 (I TEN [FR])
3 janvier 2019 (2019-01-03)

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

NEANT