

(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
7 janvier 2016 (07.01.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/001588 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 10/056 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/051819

(22) Date de dépôt international :
1 juillet 2015 (01.07.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1456272 1 juillet 2014 (01.07.2014) FR

(71) Déposant : I-TEN [FR/FR]; 6 rue des Aulnes, 69410
Champagne-au-Mont-d'Or (FR).

(72) Inventeur : GABEN, Fabien; 11 bis avenue Guy de Col-
longue, 69130 Ecully (FR).

(74) Mandataire : SCHMIDT, Martin; Ixas Conseil, 15 rue
Emile Zola, 69002 Lyon (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, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
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), eurasien (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))

(54) Title : ALL-SOLID BATTERY INCLUDING A SOLID ELECTROLYTE AND A LAYER OF POLYMER MATERIAL

(54) Titre : BATTERIE ENTIEREMENT SOLIDE COMPRENANT UN ELECTROLYTE SOLIDE ET UNE COUCHE DE MA-
TERIAU POLYMERRE

(57) Abstract : The invention relates to a method for manufacturing an all-solid thin-film battery including the following consecu-
tive steps: a) depositing a layer including at least one anode material on the conductive substrate thereof; b) depositing a layer inclu-
ding at least one cathode material on the conductive substrate thereof; c) depositing a layer including at least one solid electrolyte
material on at least one layer obtained in step a) and/or b); d) depositing a layer of a cross-linked polymer material comprising ion
groupings with a thickness of less than 10 µm, preferably less than 5 µm, and more preferably less than 2 µm: either on the layer of
anode material coated with a layer of solid electrolyte material and/or on the layer of cathode material optionally coated with a layer
of solid electrolyte material, or on the layer of cathode material coated with a layer of solid electrolyte material and/or on the layer of
anode material optionally coated with a layer of solid electrolyte material; e) consecutively stacking, face-to-face, a layer of anode
material obtained in steps a), c) or d) with a layer of cathode material obtained in steps b), c) or d), with the understanding that the
stack includes at least one layer of solid electrolyte material obtained in step c) and at least one layer of cross-linked polymer mate-
rial obtained in step d); f) thermally treating and/or a mechanically compressing of the stack obtained in step e) in order to obtain an
all-solid thin-film battery.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant les étapes successives sui-
vantes: a)on dépose une couche comprenant au moins un matériau d'anode sur son substrat conducteur, b)on dépose une couche
comprenant au moins un matériau de cathode sur son substrat conducteur, c)on dépose une couche comprenant au moins un maté-
riau d'électrolyte solide sur au moins une couche obtenue à l'étape a) et/ou b); d)on dépose une couche d'un matériau polymère réti-
culé comportant des groupements ioniques dont l'épaisseur est inférieure à 10 µm, de préférence inférieure à 5 µm, et encore plus
préférentiellement inférieure à 2 µm : - soit sur la couche de matériau d'anode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide
et/ou sur la couche de matériau de cathode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide; - soit sur la couche de maté-
riau de cathode revêtue d'une couche de matériau

[Suite sur la page suivante]

WO 2016/001588 A1



d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau d'anode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide; e) on empile face sur face successivement une couche de matériau d'anode obtenue à l'étape a), c) ou d) avec une couche de matériau de cathode obtenue à l'étape b), c) ou d), étant entendu que l'empilement comprend au moins une couche de matériau d'électrolyte solide obtenue à l'étape c) et au moins une couche d'un matériau polymère réticulé obtenue à l'étape d); f) on effectue un traitement thermique et/ou une compression mécanique de l'empilement obtenu à l'étape e) pour obtenir une batterie en couches minces entièrement solide.

BATTERIE ENTIEREMENT SOLIDE COMPRENANT UN ELECTROLYTE SOLIDE ET UNE COUCHE DE MATERIAU POLYMERE

Domaine technique

- 5 La présente invention se rapporte au domaine des batteries et notamment des batteries à ions de lithium. Elle concerne plus particulièrement les batteries à ions de lithium (« batteries Li-ion ») entièrement solides, et un nouveau procédé de fabrication de telles batteries.

Etat de la technique

- 10 On connaît des modes de fabrication des batteries à ions de lithium (« batteries Li-ion ») présentés dans de nombreux articles et brevets ; l'ouvrage « *Advances in Lithium-Ion Batteries* » (ed. W. van Schalkwijk et B. Scrosati), paru en 2002 (Kluwer Academic / Plenum Publishers) en donne un bon état des lieux. Les électrodes des batteries Li-ion peuvent être fabriquées à l'aide de techniques d'impression ou de dépôt connues de
15 l'homme du métier, et notamment par enduction au rouleau (« roll coating »), par racle (« doctor blade »), ou encore par coulage en bande (« tape casting »).

- On connaît également des batteries Li-ion en couches minces, entièrement solides dont l'architecture est planaire c'est-à-dire qu'elles sont essentiellement constituées d'un ensemble de trois couches formant une cellule élémentaire de batterie : une couche
20 d'anode et une couche de cathode séparées par une couche d'électrolyte.

Elles utilisent des anodes en lithium métallique, et des films d'oxynitride de phosphate lithié comme électrolyte. Cependant, les fortes variations de volume de l'anode en lithium lors des étapes de charge et décharge font qu'il est extrêmement difficile d'encapsuler correctement la batterie, sans risque de perte d'étanchéité de l'encapsulation.

- 25 Plus récemment de nouvelles architectures de batteries entièrement solides, constituées d'empilement de couches minces ont été proposées. Ces batteries sont constituées d'un ensemble rigide et monobloc d'un ensemble de cellules élémentaires connectées en parallèle. Ces batteries utilisent des anodes stables dimensionnellement afin de garantir l'efficacité de l'encapsulation, et permettre la réalisation de structures tridimensionnelles,
30 avec de bien meilleures densités d'énergie surfacique que les architectures planaires. De telles batteries sont décrites dans les documents WO 2013/064779 A1 ou WO 2012/064777 A1. Les batteries décrites dans ces documents ne contiennent pas d'électrolyte liquide à base de solvant organique, leur structure est en couches minces

entièrement solide, sans porosité dans les couches d'électrodes afin de garantir de bonnes propriétés de stabilité de la batterie dans le temps. Le procédé de fabrication de ces batteries, également décrit dans les documents WO 2013/064779 A1 ou WO 2012/064777 A1, présente de nombreux avantages car il permet de réaliser des
5 assemblages multicouches, de couches minces et donc peu résistives, ce qui permet de conserver des performances en terme de puissance.

Cependant, dans certains cas, le procédé de fabrication de telles batteries peut présenter quelques limites en fonction des matériaux utilisés, notamment pour l'électrolyte. En effet, les verres conducteurs ioniques peuvent être difficiles à mettre en œuvre. Par exemple,
10 les électrolytes solides, tels que le LiPON ou les borates lithiés ont une température de transition vitreuse relativement basse, généralement comprise environ entre 250 et 300°C : ainsi lors de l'étape d'assemblage de la batterie par recuit sous pression des différentes couches, les matériaux d'électrolytes peuvent cristalliser partiellement, ce qui peut modifier leur propriété de conduction ionique. De la même manière, lorsque
15 l'électrolyte solide à base de phosphates lithiés est utilisé, il peut être intéressant de différencier les compositions chimiques des électrolytes au contact des anodes et des cathodes afin d'optimiser les performances des électrolytes.

Cependant, l'utilisation de deux formulations d'électrolytes à base de phosphates lithiés déposées sur chacune des faces des électrodes, peut donner lieu à l'apparition de
20 nouvelles phases à l'interface entre les deux couches d'électrolytes à assembler et peut donc modifier les propriétés de conduction.

De la même manière, les électrolytes solides de type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (appelé LLZO) sont de bons conducteurs ioniques et sont très stables au contact des anodes et cathodes, mais leur caractère très réfractaire fait qu'il devient parfois difficile de souder, à basse
25 température, les électrodes entre elles via la couche d'électrolyte sans induire de phénomène d'interdiffusion au niveau des interfaces avec les électrodes.

Un premier but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de batteries en couches minces entièrement solides, n'induisant pas l'apparition de phases à l'interface entre les deux couches d'électrolytes à assembler.

30 Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de batterie à basse température sans induire de phénomène d'interdiffusion au niveau des interfaces avec les électrodes.

Un autre but de l'invention est de fabriquer des batteries en couches minces par un procédé pouvant être mis en œuvre industriellement de manière assez simple.

Objets de l'invention

5

Un premier objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant les étapes successives suivantes :

- 10 a) on dépose une couche comprenant au moins un matériau d'anode (appelée ici « couche de matériau d'anode ») sur son substrat conducteur, de préférence sélectionné dans le groupe formé par une feuille métallique, une bande métallique, une feuille isolante métallisée, une bande isolante métallisée, un film isolant métallisé, lesdits substrats conducteurs, ou leurs éléments conducteurs, pouvant servir comme collecteur de courant anodique ;
- 15 b) on dépose une couche comprenant au moins un matériau de cathode (appelée ici « couche de matériau de cathode ») sur son substrat conducteur, de préférence sélectionné dans le groupe formé par une feuille métallique, une bande métallique, une feuille isolante métallisée, une bande isolante métallisée, un film isolant métallisé, lesdits substrats conducteurs, ou leurs éléments conducteurs, pouvant servir comme collecteur de courant cathodique, étant entendu que les étapes a) et b) peuvent être inversées ;
- 20 c) on dépose une couche comprenant au moins un matériau d'électrolyte solide (appelée ici « couche de matériau d'électrolyte ») sur au moins une couche obtenue à l'étape a) et/ou b) ;
- 25 d) on dépose une couche d'un matériau polymère réticulé comportant des groupements ioniques dont l'épaisseur est inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 5 μm , et encore plus préférentiellement inférieure à 2 μm :
 - soit sur la couche de matériau d'anode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau de cathode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide ;
 - 30 ○ soit sur la couche de matériau de cathode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau d'anode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide ;
- 35 e) on empile face sur face successivement une couche de matériau d'anode obtenue à l'étape a), c) ou d) avec une couche de matériau de cathode obtenue à l'étape b), c) ou d), étant entendu que l'empilement comprend au

moins une couche de matériau d'électrolyte solide obtenue à l'étape c) et au moins une couche d'un matériau polymère réticulé obtenue à l'étape d) ;

- f) on effectue un traitement thermique et/ou une compression mécanique de l'empilement obtenu à l'étape e) pour obtenir une batterie en couches minces entièrement solide.

Le matériau polymère réticulé est de préférence choisi parmi les polyméthacrylates de méthyle, les polyamines, les polyimides ou les polysiloxanes.

De préférence, les groupements ioniques du matériau polymère sont choisis parmi les cations suivants : l'imidazolium, le pyrazolium, le tétrazolium le pyridinium, le pyrrolidinium, tel que le n-propyl-n-méthylpyrrolidinium (appelé aussi PYR_{13}) ou le n-butyl-n-méthylpyrrolidinium (appelé aussi PYR_{14}), l'ammonium, le phosphonium ou le sulfonium ; et/ou parmi les anions suivants : le bis(trifluoromethane)sulfonimide, le bis(fluorosulfonyl)imide, ou le n-(nonafluorobutanesulfonyl)-n-(trifluoromethanesulfonyl)-imide.

Dans un mode de réalisation particulier, le matériau polymère réticulé est obtenu par une étape de polymérisation d'un mélange de monomères et/ou oligomères et/ou pré-polymères comprenant un ou plusieurs groupements polymérisables par voie thermique ou photochimique, ledit mélange de monomères et/ou oligomères et/ou pré-polymères comprenant un ou plusieurs groupements réactifs permettant le greffage desdits groupements ioniques.

De préférence, la polymérisation par voie thermique et/ou photochimique est réalisée directement sur la ou les couche(s) d'anodes, de cathodes et/ou d'électrolytes.

Avantageusement, le dépôt du matériau polymère réticulé comportant des groupements ioniques est réalisé parmi l'une au moins des techniques suivantes : par trempage-retrait (dip-coating), par trempage-tournette (spin-coating), enduction au rouleau (roll coating), racle (doctor blade), électropulvérisation, ou électrophorèse.

L'épaisseur de la couche de matériau polymère est inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 5 μm , et encore plus préférentiellement inférieure à 2 μm . Avantageusement, l'épaisseur de la couche de matériau polymère est comprise entre 0,5 et 1 μm .

Les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte solide sont déposées parmi au moins l'une des techniques suivantes :

- (i) dépôt physique par phase vapeur (PVD), et plus particulièrement par évaporation sous vide, par ablation laser, par faisceau d'ions, par pulvérisation cathodique ;

(ii) dépôt chimique par phase vapeur (CVD), et plus particulièrement assisté par plasma (PECVD), assisté par laser (LACVD), ou assisté par aérosol (AA-CVD) ;

(iii) électropulvérisation ;

5 (iv) électrophorèse ;

(v) aérosol déposition ;

(vi) sol-gel ;

(vii) trempage, plus particulièrement par trempage-retrait (dip-coating), trempage-tournette (spin-coating), ou par le procédé Langmuir-Blodgett.

10

De préférence, les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte sont déposées par électropulvérisation, électrophorèse, à partir d'un aérosol ou par trempage, et sont de préférence, toutes déposées par électrophorèse.

Dans un mode de réalisation particulier, les couches de matériau d'anode et/ou de cathode comprennent en outre des matériaux conducteurs électroniques, et en particulier de graphite, et/ou des nanoparticules de matériaux conducteurs des ions lithium, du type de ceux utilisés pour réaliser les films d'électrolyte, ou des matériaux polymère réticulé comportant des groupements ioniques.

De préférence, les couches d'anode et/ou de cathode et/ou d'électrolyte sont réalisées par un dépôt de nanoparticules respectivement de matériau d'anode, de cathode ou d'électrolyte parmi l'une au moins des techniques suivantes : électropulvérisation, électrophorèse, aérosol déposition, trempage. Plus particulièrement, les couches de nanoparticules de matériau d'anode, de cathode et d'électrolyte sont toutes déposées par électrophorèse.

25 Selon l'invention, le traitement thermique est réalisé à une température comprise entre 50°C et 300°C, de préférence entre 100°C et 200°C et/ou en ce que la compression mécanique des couches à assembler est réalisée à une pression comprise entre 10 et 100 MPa, de préférence entre 20 et 50 MPa.

La couche de matériau d'anode a) est réalisée à partir d'un matériau choisi parmi :

30 (i) les oxynitrides d'étain (de formule typique SnO_xN_y) ;

(ii) le phosphate de fer lithié (de formule typique LiFePO_4) ;

(iii) les oxynitrides mixtes de silicium et étain (de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<y\leq 4$, $0<z\leq 3$) (appelés aussi SiTON), et en particulier le

$\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$; ainsi que les oxynitrides-carbures de formule typique

35 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<c<10$, $0<y<24$, $0<z<17$;

$\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ avec X_n au moins un des éléments parmi F, Cl, Br, I, S, Se,

Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb et $a > 0$, $b > 0$, $a + b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$ et $0 < z < 17$; et $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ avec X_n au moins un des éléments parmi F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb et $a > 0$, $b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < y \leq 4$ et $0 < z \leq 3$;

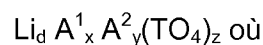
- (iv) les nitrures de type Si_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), Sn_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), Zn_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) ;
- (v) les oxydes SnO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$ et TiO_2 .

La couche de matériau de cathode b) est réalisée à partir d'un matériau de cathode choisi parmi :

- (i) les oxydes LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (où x est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, autres terres rares, et où $0 < x < 0,1$), LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$;
- (ii) les phosphates LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; les phosphates de formule $\text{LiMM}'\text{PO}_4$, avec M et M' ($\text{M} \neq \text{M}'$) sélectionnés parmi Fe, Mn, Ni, Co, V ;
- (iii) toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants : V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , les oxysulfures de titane (TiO_yS_z), les oxysulfures de tungstène (WO_yS_z), CuS , CuS_2 .

La couche de matériau d'électrolyte c) est réalisée à partir de matériau d'électrolyte choisi parmi :

- les grenats de formule



- A^1 représente un cation de degré d'oxydation +II, de préférence Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd ; et où
- A^2 représente un cation de degré d'oxydation +III, de préférence Al, Fe, Cr, Ga, Ti, La ; et où
- (TO_4) représente un anion dans lequel T est un atome de degré d'oxydation +IV, situé au centre d'un tétraèdre formé par les atomes d'oxygène, et dans lequel TO_4 représente avantageusement l'anion silicate ou zirconate, sachant que tout ou partie des éléments T d'un degré d'oxydation +IV peuvent être remplacés par des atomes d'un degré d'oxydation +III ou +V, tels que Al, Fe, As, V, Nb, In, Ta ;
- sachant que : d est compris entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 9, et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 ; x est de 3 mais peut être compris entre 2,6 et 3,4 (de

préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est de 2 mais peut être compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) ; et z est de 3 mais peut être compris entre 2,9 et 3,1 ;

- 5 ○ les grenats, de préférence choisis parmi : le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Nb}_{1,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 2$ et $\text{M} = \text{Al}$, Ga ou Ta ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
- 10 ○ les phosphates lithiés, de préférence choisis parmi : le Li_3PO_4 ; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$, ou

15 le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ & $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}$, Ga ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou

20 Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{N} = \text{Cr}$ et/ou V , $\text{M} = \text{Sc}$, Sn , Zr , Hf , Se ou Si , ou un mélange de ces composés ;
- 25 ○ les borates lithiés, de préférence choisis parmi : le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; le Li_3BO_3 , le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;
- 30 ○ les oxynitrures, de préférence choisis parmi $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 4$ ou $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 3$; les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore (appelés LiPON et LIBON) pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou

35 silicium, et du bore pour les de lithium de phosphore ;

- les oxydes lithiés, de préférence choisis parmi le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ou le $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ avec $\text{A}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Al}, \text{Ga}$ et $1,4 \leq x \leq 2$ ou le $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$;
- les silicates, de préférence choisis parmi $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

La couche de matériau d'électrolyte c) stable aux contacts des anodes fonctionnant à des potentiels très réducteurs est réalisée à partir de matériau d'électrolyte choisi parmi :

- les grenats de formule $\text{Li}_d \text{A}^1_x \text{A}^2_y (\text{TO}_4)_z$ où
 - A^1 représente un cation de degré d'oxydation +II, de préférence Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd ; et où
 - A^2 représente un cation de degré d'oxydation +III, de préférence Al, Fe, Cr, Ga, Ti, La ; et où
 - (TO_4) représente un anion dans lequel T est un atome de degré d'oxydation +IV, situé au centre d'un tétraèdre formé par les atomes d'oxygène, et dans lequel TO_4 représente avantageusement l'anion silicate ou zirconate, sachant que tout ou partie des éléments T d'un degré d'oxydation +IV peuvent être remplacés par des atomes d'un degré d'oxydation +III ou +V, tels que Al, Fe, As, V, Nb, In, Ta ;
 - sachant que : d est compris entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 9, et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 ; x est de 3 mais peut être compris entre 2,6 et 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est de 2 mais peut être compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) et z est de 3 mais peut être compris entre 2,9 et 3,1 ;
- les grenats, de préférence choisis parmi : le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Nb}_{1,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 2$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Ta ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
- les phosphates lithiés, de préférence choisis parmi : le Li_3PO_4 ; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des

- deux composés ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{N} = \text{Cr}$ et/ou V , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces composés ;
- 10 ○ les borates lithiés, de préférence choisis parmi : le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; le Li_3BO_3 , le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;
- 15 ○ les oxynitrures, de préférence choisis parmi $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 4$ ou $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 3$; les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore (appelés LiPON et LIBON) pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les de lithium de phosphore ;
- 20 ○ les oxydes lithiés, de préférence choisis parmi le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ou le $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ avec $\text{A} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Al}, \text{Ga}$ et $1,4 \leq x \leq 2$ ou le $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$;
- 25 ○ les silicates, de préférence choisis parmi $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

Ces électrolytes peuvent être utilisés avec toutes les compositions chimiques d'anode.

- En ajoutant une couche d'un matériau polymère réticulé comportant des groupements ioniques, sur la couche de matériau d'anode (respectivement de cathode) revêtue d'une
- 30 couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau de cathode (respectivement d'anode) revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide, il est possible d'associer cette couche de matériau d'électrolyte c) stable aux contacts des anodes avec d'autres formulations d'électrolytes solides qui elles ne seraient
- 35 qu'exclusivement au contact des cathodes. Ces électrolytes stables uniquement au

contact des cathodes sont les perovskites de formules $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-x}\text{TiO}_3$, $\text{La}_{2/3-x}\text{Sr}_x\square_{1/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ et $\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\square_{1/3-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ où $\square$ représente une lacune présente au sein de la structure. Ainsi pour le $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-x}\text{TiO}_3$, la composition comprend une lacune de lanthane, la proportion de lanthane dans cette composition pouvant varier entre $2/3-x$ et $1/3-x$, avec $0 < x < 0,20$ et de préférence $0 < x < 0,16$; pour le $\text{La}_{2/3-x}\text{Sr}_x\square_{1/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$, la composition comprend une lacune de strontium, la proportion de strontium dans cette composition pouvant varier entre x et $1/3-x$, avec $0 < x < 0,20$ et de préférence $0 < x < 0,16$; et pour le $\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\square_{1/3-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, la composition comprend une lacune de lithium, la proportion de lithium dans cette composition peut varier entre x et $1/3-x$, avec $0 < x < 0,20$ et de préférence $0 < x < 0,16$. Dans un mode de réalisation particulier, le procédé comprend en outre une étape g) d'encapsulation de la batterie obtenue à l'étape f) par dépôt d'au moins une couche d'encapsulation de matériau céramique, vitreux ou vitrocéramique.

Avantageusement, on réalise des terminaisons anodiques et cathodiques par métallisation des sections découpées, de préférence par dépôt d'une couche d'étain éventuellement déposé sur une première sous couche de nickel et/ou de résine époxy chargé en particules métalliques.

De préférence, la taille des nanoparticules de matériaux d'électrolyte est inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 30 nm.

Les substrats conducteurs sont en aluminium, en cuivre, en acier inoxydable, en titane ou en nickel, de préférence en nickel, et éventuellement revêtus d'un métal noble choisi parmi les métaux suivants : l'or, le platine, le palladium, le vanadium, le cobalt, le nickel, le manganèse, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le titane, le palladium, le zirconium, le tungstène ou tout alliage comprenant au moins un de ces métaux.

Un autre objet de l'invention concerne une batterie susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention.

Avantageusement, la capacité surfacique de la cathode est supérieure ou égale à la capacité surfacique de l'anode.

Dans un mode de réalisation préféré, l'empilement des couches de cathode et d'anode est décalé latéralement.

Avantageusement, la batterie comprend au moins une couche d'encapsulation, de préférence une couche en céramique, verre ou en vitrocéramique. Encore plus avantageusement, la batterie comprend une deuxième couche d'encapsulation déposée sur ladite première couche d'encapsulation, ladite deuxième couche d'encapsulation étant de préférence en silicone.

De préférence, ladite au moins une couche d'encapsulation revêt totalement quatre des six faces de ladite batterie et partiellement les deux faces restantes, situées sous les métallisations servant à la connectique de la batterie.

Dans un mode de réalisation particulier, la batterie comprend des terminaisons au niveau où les collecteurs de courant cathodique, respectivement anodique, sont apparents.

Avantageusement, les connexions anodiques et les connexions cathodiques se trouvent sur les côtés opposés de l'empilement.

Description détaillée de l'invention

10

1. Définitions

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « dépôt électrophorétique » ou « dépôt par électrophorèse » une couche déposée par un procédé de dépôt de particules préalablement mises en suspension dans un milieu liquide, sur un substrat de préférence conducteur, le déplacement des particules vers la surface du substrat étant généré par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes placées dans la suspension, l'une des électrodes constituant le substrat conducteur sur lequel le dépôt est effectué, l'autre électrode (« contre-électrode ») étant posée dans la phase liquide. Un dépôt dit « dense » de particules se forme sur le substrat, si le potentiel zêta de la suspension des particules présente une valeur appropriée, et/ou suite à un traitement spécifique de densification de nature thermique et/ou mécanique. Ce dépôt présente une structure particulière et reconnaissable par l'homme du métier qui le distingue des dépôts obtenus par toute autre technique.

Dans le cadre du présent document, la taille d'une particule est sa plus grande dimension. Ainsi, une « nanoparticule » est une particule dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nm. La « taille de particules » ou « taille moyenne de particules » d'une poudre ou d'un ensemble des particules est donnée en D_{50} .

On entend par batterie « tout solide » (appelée aussi ici batterie « entièrement solide »), une batterie ne comprenant pas de matériau en phase liquide.

On entend par « capacité surfacique » d'une électrode la quantité d'ion lithium susceptible d'être insérée dans une électrode (exprimée en mA.h/cm²).

Dans le cadre de la présente invention on peut utiliser des composés de type grenat (« garnet » en anglais), notamment en tant qu'électrolyte, dans lesquels la conductivité

ionique est assurée par des ions de lithium. La composition chimique des grenats est variable en fonction de la substitution isomorphe des différents atomes qui constituent sa formule de base $\text{Li}_d \text{A}^1_x \text{A}^2_y (\text{TO}_4)_z$. Dans cette formule Li représente un cation de lithium. La valeur d est comprise entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 9, et encore plus
5 préférentiellement entre 4 et 8. Dans cette formule A^1 représente un cation de degré d'oxydation +II, en site pseudo-cubique de coordinence 8. La valeur x est typiquement de 3, mais il peut y avoir un écart stœchiométrique. A^1 peut par exemple être Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd. A^2 représente un cation de degré d'oxydation +III, en site octaédrique de coordinence 6. La valeur y est typiquement de 2, mais il peut y avoir un écart
10 stœchiométrique. A^2 peut par exemple être Al, Fe, Cr, Ga, Ti, La. A^1 et A^2 peuvent représenter le même cation. TO_4 représente un anion dans lequel les quatre atomes d'oxygène forment un tétraèdre, le cation T étant au centre du tétraèdre ; T représente principalement un cation de degré d'oxydation +IV, et principalement le silicium. Dans ce dernier cas TO_4 représente l'anion silicate $(\text{SiO}_4)^{4-}$ et on parle alors pour ces grenats de
15 nésosilicates dont la structure peut être décrite par un réseau tridimensionnel formé de tétraèdres SiO_4 connectés par sommet à des octaèdres A^2O_6 . Les cavités ménagées ont la forme de cubes distordus A^1O_8 (dodécaèdres). Chaque tétraèdre partage ses sommets avec quatre octaèdres différents. Chaque octaèdre est lié par sommet à six tétraèdres différents et par arête à six dodécaèdres. Chaque dodécaèdre partage des arêtes avec
20 quatre autres dodécaèdres, quatre octaèdres et deux tétraèdres. Seules deux de ses arêtes ne sont pas partagées. T peut être également le cation Zr^{4+} . Tout ou partie des éléments T d'un degré d'oxydation +IV peut être remplacé par des atomes d'un degré d'oxydation +III ou +V, tel que : Al, Fe, As, V, Nb, In, Ta, Zr ; cela peut engendrer un ajustement de la quantité molaire d'oxygène dans la formule $\text{Li}_d \text{A}^1_x \text{A}^2_y (\text{TO}_4)_z$. Dans cette
25 formule les atomes A^1 , A^2 , T et O peuvent faire l'objet d'une substitution isomorphe. Cette substitution isomorphe peut être de différents types, et principalement de deux types : un nombre d'atomes identiques peut être remplacé par le même nombre d'atomes différents de même valence (isomorphismes dit de première espèce), un atome peut être remplacé par un autre atome de rayon ionique proche et d'une valence qui diffère d'une unité
30 (isomorphisme dit de second espèce, par substitution dite aliovalente) ; dans ce deuxième cas la neutralité électrique est assurée soit par un remplacement correspondant dans le réseau cristallographique, soit par une lacune, soit encore par un ion (anion ou cation) interstitiel mobile ; cet ion interstitiel mobile peut être du lithium. Dans la formule indiquée ci-dessus le nombre z est normalement égal à 3 ou proche de 3. Une petite partie des
35 atomes d'oxygène peut éventuellement être lié à un atome d'hydrogène (groupement OH au lieu de O). Une petite partie des groupes (TO_4) peut également être remplacé par des

groupements OH ; dans ce cas il conviendrait d'écrire $(\text{TO}_4)_{3-p}(\text{OH})_{4p}$ au lieu de $(\text{TO}_4)_3$. L'oxygène peut être remplacé au moins partiellement par des anions bivalents ou trivalents (tels que N^{3-}).

Les conducteurs ioniques à base de type grenat avec des ions de lithium mobiles sont décrits par exemple dans les documents WO 2005/085138, WO 2009/003695 et WO 2010/090301. Les ions lithium occupent des sites cristallographiques et peuvent aussi être en position interstitielle.

Dans le cadre de la présente invention les composés de type grenat sont, de préférence, choisis parmi :

- 10 ○ le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$;
- le $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$;
- le $\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Nb}_{1,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{12}$;
- le $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ;
- le $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux
- 15 composés ;
- et le $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 2$ et $\text{M} = \text{Al}$, Ga ou Ta ou un mélange de
- deux ou trois de ces composés.

2. Description détaillée

20

Pour répondre aux inconvénients précédemment cités, l'inventeur a mis au point un nouveau procédé de fabrication de batterie tout solide, ne contenant pas de solvants organiques afin qu'elles puissent être chauffées sans risque de combustion. Les objectifs sont atteints par la mise en œuvre d'un procédé de fabrication d'une batterie en couche mince comprenant au moins une couche d'un matériau polymère réticulé comportant des groupements ioniques. Les batteries obtenues par le procédé selon l'invention sont de structure multicouches, en opposition aux structures planaires des batteries en couches minces conventionnelles, afin d'obtenir des batteries possédant une bonne densité d'énergie et de puissance. De plus, le procédé d'obtention de ces batteries permet de réaliser un assemblage des couches de la batterie à une température relativement basse, i.e. à une température inférieure à 300°C , et ce sans diminuer les capacités surfaciques des électrodes constitutives de la batterie résultante. La réalisation d'une batterie "tout solide" nécessite le recours à des matériaux stables dimensionnellement, afin de fiabiliser le comportement de la batterie, notamment en ce qui concerne la limitation des contraintes de déformation sur l'encapsulation, ou sur les électrodes.

25

30

35

Les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte solide sont déposées parmi au moins l'une des techniques suivantes :

- i) dépôt physique par phase vapeur (PVD), et plus particulièrement par évaporation sous vide, par ablation laser, par faisceau d'ions, par pulvérisation cathodique ;
- ii) dépôt chimique par phase vapeur (CVD), et plus particulièrement assisté par plasma (PECVD), assisté par laser (LACVD), ou assisté par aérosol (AA-CVD) ;
- iii) électropulvérisation ;
- iv) électrophorèse ;
- v) aérosol deposition ;
- vi) sol-gel ;
- vii) trempage, plus particulièrement par trempage-retrait (dip-coating), trempage-tournette (spin-coating), ou par le procédé Langmuir-Blodgett.

15

Selon l'invention, les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte solide sont avantageusement déposées par électrophorèse. Le dépôt électrophorétique de particules se fait par l'application d'un champ électrique entre le substrat sur lequel est réalisé le dépôt et une contre-électrode, permettant de mettre en mouvement les particules chargées de la suspension colloïdale, et de les déposer sur le substrat. L'absence de liants et d'autres solvants déposés en surface avec les particules permet d'obtenir des dépôts très compacts. La compacité obtenue grâce au dépôt électrophorétique, limite voire d'évite les risques de craquelures ou d'apparition d'autres défauts dans le dépôt pendant les étapes de séchage. De plus la vitesse de dépôt peut être très élevée en fonction du champ électrique appliqué et de la mobilité électrophorétique des particules de la suspension.

25

Selon l'invention, le procédé de fabrication d'une batterie tout solide selon l'invention comprend une étape a) de dépôt d'une couche de matériau d'anode. Les matériaux choisis pour la couche de matériau d'anode sont de préférence choisis parmi les matériaux suivants :

30

- (i) les oxynitrides d'étain (de formule typique SnO_xN_y) ;
- (ii) le phosphate de fer lithié (de formule typique LiFePO_4) ;
- (iii) les oxynitrides mixtes de silicium et étain (de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<y\leq 4$, $0<z\leq 3$) (appelés aussi SiTON), et en particulier le $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$; ainsi que les oxynitrides-carbures de formule typique

35

$\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<c<10$, $0<y<24$, $0<z<17$; $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ avec X_n au moins un des éléments parmi F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb et $a>0$, $b>0$, $a+b>0$, $a+b\leq 2$, $0<c<10$, $0<y<24$ et $0<z<17$; et $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ avec X_n au moins un des éléments parmi F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb et $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<y\leq 4$ et $0<z\leq 3$.

(iv) les nitrures de type Si_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), Sn_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), Zn_xN_y (en particulier avec $x=3$ et $y=4$), $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) ;

(v) les oxydes SnO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$ et TiO_2 .

10

Le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour la réalisation d'une couche d'anode est particulièrement préférée. De plus, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est un matériau à insertion du lithium insérant de manière réversible les ions lithium sans induire de déformation du matériau hôte.

Selon l'invention, le procédé de fabrication d'une batterie tout solide comprend une étape b) de dépôt d'une couche de matériaux de cathode. La couche de matériaux de cathode est de préférence réalisée par électrophorèse. Les matériaux choisis pour la couche de matériau de cathode sont de préférence choisis parmi les matériaux suivants :

- (i) les oxydes LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (où X est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, autres terres rares, et où $0 < x < 0,1$), LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$;
- (ii) les phosphates LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$;
- (iii) toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants : V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , les oxysulfures de titane (TiO_yS_z), les oxysulfures de tungstène (WO_yS_z), CuS , CuS_2 .

L'électrode de cathode, constituée d'un film mince de LiMn_2O_4 déposé sur un substrat métallique, de préférence en nickel est avantageusement réalisée sans avoir recours à des techniques du vide, ni salles sèches, qui sont des équipements très coûteux à mettre en œuvre. En effet, le LiMn_2O_4 , comme le $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ne sont pas sensibles spontanément à l'air, il est cependant recommandé d'éviter les expositions prolongées. L'impact des expositions des matériaux de cathode à l'air pendant la fabrication des électrodes reste négligeable aux regards des durées de mise en œuvre relativement courtes.

Pour la réalisation de l'anode ou de la cathode, on peut ajouter aux matériaux cités précédemment des nanoparticules de matériaux conducteurs électroniques, et en

particulier de graphite, et/ou des nanoparticules de matériaux conducteurs ioniques, du type de ceux utilisés pour réaliser les films d'électrolyte (décrits ci-après), ou des matériaux polymère réticulé comportant des groupements ioniques.

- 5 Avantageusement, les dépôts de la couche de matériau d'anode et de cathode sont réalisés par un dépôt électrophorétique de nanoparticules de matériau d'anode et de cathode respectivement.

Avantageusement, les dépôts de la couche de nanoparticules de matériau d'anode et de
10 cathode sont réalisés directement sur leur substrat métallique. Pour des faibles tailles de nanoparticules, i.e. inférieurs à 100 nm, le dépôt des couches d'anode, de cathode et d'électrolyte sont réalisées par électropulvérisation, électrophorèse, à partir d'un aérosol ou par trempage. Avantageusement, les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte sont toutes déposées par électrophorèse. Ce mode de réalisation particulier du procédé
15 selon l'invention permet d'obtenir une couche dense et compacte de nanoparticules, notamment par auto-densification (appelé « self-sintering ») de la couche de nanoparticules lors de l'étape de dépôt électrophorétique, de séchage et/ou de traitement thermique à basse température. Par ailleurs, le dépôt électrophorétique de la couche de nanoparticules de matériau d'anode ou de cathode étant compact, le risque de fissuration
20 de la couche après séchage est réduit, et ce, contrairement aux couches de nanoparticules réalisées à partir d'encre ou de fluides, ayant de faibles extraits secs et pour lesquels les dépôts contiennent du solvant en grande quantité, qui après séchage donne lieu à l'apparition de fissures dans le dépôt, nuisible pour le fonctionnement d'une batterie.

25

Selon l'invention, le dépôt de la couche de matériau d'anode ou de cathode est réalisé directement sur son substrat conducteur, de préférence un substrat conducteur métallique choisi parmi les matériaux suivants : nickel, aluminium, acier inoxydable, titane ou cuivre. Dans un mode de réalisation préféré, le dépôt de la couche de matériau d'anode ou de
30 cathode est réalisé sur un substrat en nickel. L'épaisseur du substrat est inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 5 μm .

Les substrats conducteurs peuvent être réalisés sous forme de feuilles, éventuellement des feuilles comprenant les motifs des électrodes pré-découpés ou sous forme de
35 bandes. Afin d'améliorer la qualité des contacts électriques avec les électrodes, les substrats peuvent avantageusement être revêtus d'un métal ou d'un alliage de métaux, de

préférence choisi parmi l'or, le chrome, l'inox, le palladium, le molybdène, le titane, le tantale, ou l'argent.

Selon l'invention, le dépôt d'une couche de nanoparticules de matériau d'anode ou de cathode directement sur son substrat conducteur, par exemple par électrophorèse, permet d'obtenir une couche dense de structure nanocristalline. Cependant, la formation de joints de grains est possible, conduisant à formation d'une couche de structure particulière, entre celle d'un matériau amorphe et cristallisé, ce qui peut dans certains cas limiter la cinétique de diffusion des ions lithiums dans l'épaisseur de l'électrode. Ainsi, la puissance de l'électrode de la batterie et le cycle de vie peuvent être affectés. Avantageusement, afin d'améliorer les performances de la batterie, un traitement thermique de recristallisation peut être réalisé pour améliorer la cristallinité, et éventuellement la consolidation de l'électrode afin de renforcer la puissance des électrodes (anode et/ou cathode).

15

Le traitement thermique de recristallisation de la couche d'anode et/ou de cathode est réalisé à une température comprise entre 300°C et 1000°C, de préférence entre 400°C et 800°C, et encore plus préférentiellement entre 500°C et 700°C. Le traitement thermique doit être réalisé après l'étape a) et/ou b) de dépôt de la couche d'anode et/ou de cathode, mais avant l'étape c) de dépôt de la couche d'électrolyte.

20

Selon l'invention, le procédé de fabrication d'une batterie comprend une étape c) de dépôt d'une couche de matériau d'électrolyte. Le dépôt de la couche de matériau d'électrolyte est réalisé sur la couche de matériau d'anode, et/ou sur la couche de matériau de cathode.

25

Le dépôt d'une couche d'électrolyte solide sur la couche d'anode et/ou de cathode permet de protéger la cellule électrochimique de court-circuit interne. Il permet également de réaliser une batterie entièrement solide comportant une durée de vie élevée, et simple de fabrication. Le dépôt de la couche de matériau d'électrolyte est de préférence réalisé par électrophorèse.

30

Plus particulièrement, les matériaux choisis en tant que matériaux d'électrolyte sont de préférence choisis parmi les matériaux suivants :

- sur la couche de matériau obtenue à l'étape a) et/ou b) :

35

- o les grenats de formule

$\text{Li}_d \text{A}^1_x \text{A}^2_y (\text{TO}_4)_z$ où

- A^1 représente un cation de degré d'oxydation +II, de préférence Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd ; et où
- A^2 représente un cation de degré d'oxydation +III, de préférence Al, Fe, Cr, Ga, Ti, La ; et où
- (TO_4) représente un anion dans lequel T est un atome de degré d'oxydation +IV, situé au centre d'un tétraèdre formé par les atomes d'oxygène, et dans lequel TO_4 représente avantageusement l'anion silicate ou zirconate, sachant que tout ou partie des éléments T d'un degré d'oxydation +IV peuvent être remplacés par des atomes d'un degré d'oxydation +III ou +V, tels que Al, Fe, As, V, Nb, In, Ta ;
- sachant que : d est compris entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 9, et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 ; x est de 3 mais peut être compris entre 2,6 et 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est de 2 mais peut être compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) et z est de 3 mais peut être compris entre 2,9 et 3,1 ;
- les grenats, de préférence choisi parmi : le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Nb}_{1,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{12}$; le $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 2$ et $\text{M} = \text{Al}$, Ga ou Ta ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
- les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : le Li_3PO_4 ; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$, Y ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$, ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ & $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}$, Ga ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux

- composés et Q= Si et/ou Se ; ou $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, avec $0 \leq x \leq 1$ et N= Cr et/ou V, M = Sc, Sn, Zr, Hf, Se ou Si, ou un mélange de ces composés ;
- les borates lithiés, de préférence choisis parmi : le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec M=Al ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec M = Al, Y, Ga ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et M= Al ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec M = Al, Y ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; le Li_3BO_3 , le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;
 - les oxynitrures, de préférence choisis parmi $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 4$ ou $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 3$; les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore (appelés LiPON et LIBON) pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les de lithium de phosphore ;
 - les oxydes lithiés, de préférence choisis parmi le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ou le $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ avec A=Sc, Y, Al, Ga et $1,4 \leq x \leq 2$ ou le $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$;
 - les silicates, de préférence choisis parmi $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

De préférence, lorsqu'on dépose une couche de matériau d'électrolyte uniquement sur la couche obtenue à l'étape b), on dépose une couche de matériau d'électrolyte choisi parmi :

- le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec M=Al ou Y et $0 \leq x \leq 1$; ou
- le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec M = Al, Y, Ga ou un mélange de deux ou trois des composés et $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1,0$; ou
- le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec M = Al, Y ou un mélange des deux composés M et $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1,0$; ou
- le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1,0$ et M= Al ou Y, ou un mélange des deux composés ; ou
- le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$, ou
- le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$; ou
- le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ & $0 \leq z \leq 0,6$ et M= Al, Ga ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; ou
- Les oxydes lithiés choisis parmi les $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ou le $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ avec A=Sc, Y, Al, Ga et $1,4 \leq x \leq 2$, $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$ ou $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$;

- les borates lithiés, de préférence choisis parmi : le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; le Li_3BO_3 , le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;
- les oxynitrures, de préférence choisis parmi $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 4$ ou $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 3$; les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore (appelés LiPON et LIBON) pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les de lithium de phosphore ;
- les silicates, de préférence choisis parmi $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

15

Avantageusement, la couche d'électrolyte solide est réalisée par dépôt électrophorétique de nanoparticules de matériau d'électrolyte, isolantes électriquement. Les couches obtenues sont totalement couvrantes, sans défauts localisés. Les densités de courant de dépôt se concentrant sur les zones les moins isolantes, notamment localisé où un défaut est éventuellement présent.

20

L'absence de défauts dans la couche d'électrolyte, évite l'apparition de court-circuit rampants, d'autodécharges excessives, voire de défaillance de la cellule de la batterie.

La performance des batteries obtenues par le procédé selon l'invention est en partie dû à la structure cristalline du ou des matériaux de l'électrolyte. Pour obtenir une bonne performance de la batterie, il est avantageux d'obtenir un électrolyte en verre amorphe, ou de structures nanocristallines. Ainsi, pour éviter la croissance de la taille des grains des matériaux d'électrolyte après leur dépôt, et pour éviter de créer des réactions aux interfaces, l'assemblage de la batterie ne doit pas être réalisé à une température élevée, i.e. à une température ne dépassant pas 300°C.

30

Selon l'invention, on réalise après le dépôt de la couche de matériau d'électrolyte une couche d'un matériau polymère réticulé comportant des groupements ioniques :

- soit sur la couche de matériau d'anode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau de cathode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide ;

35

- soit sur la couche de matériau de cathode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau d'anode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide.

5 De préférence le matériau polymère réticulé est choisi parmi tout type de polymère contenant les groupements cationiques décrit ci-après. Plus particulièrement le matériau polymère réticulé est choisi parmi les polyméthacrylates de méthyle, les polyimides, les polysiloxanes ou les polyamines, contenant les groupements cationiques décrit ci-après. De préférence, les groupements ioniques du matériau polymère sont choisis parmi les

10 cations suivants : l'imidazolium, le pyrazolium, le tétrazolium le pyridinium, le pyrrolidinium, tel que le n-propyl-n-méthylpyrrolidinium (appelé aussi PYR_{13}) ou le n-butyl-n-méthylpyrrolidinium (appelé aussi PYR_{14}), l'ammonium, le phosphonium ou le sulfonium ; et/ou parmi les anions suivants : le bis(trifluoromethane)sulfonimide, le bis(fluorosulfonyl)imide, ou le n-(nonafluorobutanesulfonyl)-n-(trifluoromethanesulfonyl)-

15 imide (de formule brute $\text{C}_5\text{F}_{12}\text{NO}_4\text{S}_2$, appelé aussi IM_{14}^-). L'utilisation de tels anions permet de conserver de bonnes propriétés de résistance à l'exposition à l'air et à l'humidité, ce qui simplifie la mise en œuvre industrielle et garantit de meilleures performances en termes de durée de vie de la batterie. De plus, la couche de matériau de polymère réticulé comportant des groupements ioniques permettent de garantir la sécurité

20 et la durée de vie de la batterie en la protégeant des risques de court-circuit et d'inflammation de solvant. En effet, ces matériaux polymères sont totalement solides et ne comprennent aucun électrolyte liquide, ou dissous dans un solvant. De plus, ces matériaux polymères réticulés résistent aux fortes températures, et ce sans risque d'évaporation ni d'inflammation d'un solvant organique.

25

Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, on dépose directement le matériau polymère réticulé comportant des groupements ioniques par trempage-retrait (dip-coating), par trempage-tournette (spin-coating), enduction au rouleau (roll coating),

30 racle (doctor blade), électropulvérisation, ou électrophorèse. Pour cela, on dissout dans un premier temps le matériau polymère dans un solvant approprié, on dépose le matériau polymère dissous sur la ou les couche(s) d'anode, de cathode et/ou d'électrolyte puis on sèche la couche de matériau polymère afin d'éliminer le solvant.

Avantageusement, le dépôt du matériau polymère réticulé est réalisé par électrophorèse

35 afin de limiter les défauts dans la couche qui pourraient engendrer des courts-circuits sur la batterie finale. Le dépôt par électrophorèse permet d'obtenir une couche dense et

compacte. Par ailleurs, le dépôt électrophorétique permet de réduire le risque de fissuration de la couche après séchage, et ce, contrairement aux couches réalisées à partir d'encre ou de fluides, ayant de faibles extraits secs et pour lesquels les dépôts contiennent du solvant en grande quantité, qui après séchage donne lieu à l'apparition de fissures dans le dépôt, nuisible pour le fonctionnement d'une batterie.

Dans un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, on dépose un monomère et/ou un oligomère et/ou un pré-polymère comprenant un ou plusieurs groupements polymérisables. De préférence, on dépose un pré-polymère comprenant un ou plusieurs groupements réactifs permettant le greffage des groupements ioniques. La polymérisation est réalisée par voie thermique et/ou photochimique directement sur la ou les couche(s) d'anode, de cathode ou d'électrolyte. Typiquement, la polymérisation est réalisée en présence d'un amorceur thermique, par exemple choisi parmi le peroxyde de benzoyle, le peroxyde d'acétyle ou encore l'azoisobutyronitrile, et/ou un amorceur photochimique, par exemple choisi parmi la benzoïne, une acétophénone, telle que la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ou encore la 2,2-diéthoxyacétophénone.

Le dépôt d'un matériau polymère réticulé comportant des groupements ioniques permet d'augmenter considérablement la conductivité ionique de l'électrolyte. De plus, ces matériaux sont difficilement inflammables, résistants à haute température, et ont une pression de vapeur négligeable. La couche de matériau de polymère réticulé comportant des groupements ioniques permet alors la fabrication d'une batterie en couches minces de structure tridimensionnelle sans faire recours à un traitement thermique et/ou une compression mécanique sévère lors de l'étape d'assemblage de ladite batterie.

25

En effet, la réalisation d'au moins une couche de matériau polymère réticulé comportant des groupements ioniques permet d'effectuer l'assemblage des électrodes à basse température, i.e. une température ne dépassant pas 300°C, de préférence 200°C et encore plus préférentiellement 150°C. Avantageusement, un liquide ionique, du PYR 13, du PYR 14 et/ou un sel de lithium peuvent être dissous dans ces polymères réticulés comportant des groupements ioniques. L'ajout d'un liquide ionique, de PYR 13, de PYR 14 et/ou un sel de lithium est bénéfique pour les performances électrochimiques, cet ajout permet d'améliorer la conduction mais permet également de réduire la rigidité du film polymérique qui sans cet ajout reste très cassant.

30

Selon un mode particulier de réalisation du procédé de l'invention, les électrodes (anode et cathode) sont « poinçonnées » selon un motif de découpe afin de réaliser des découpes aux dimensions de la batterie à réaliser. Le poinçonnage des électrodes peut être réalisé après l'étape c) de dépôt de la couche d'électrolyte, ou après l'étape d) de
5 dépôt de la couche de matériau de polymère réticulé comportant des groupements ioniques. Ces motifs comprennent trois découpes qui se jouxtent (par exemple en forme de U) et qui définissent la dimension de la batterie. Une deuxième fente peut être réalisée sur le côté non découpé afin de pouvoir assurer le passage des produits nécessaires à l'encapsulation du composant. Les électrodes anodiques et cathodiques sont ensuite
10 empilées de manière alternée afin de constituer un empilement de plusieurs cellules élémentaires. Les motifs de découpes des anodes et cathodes sont placés en configuration « tête bêche ».

Dans un autre mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention, les électrodes sont découpées avant l'étape c) de dépôt de la ou les couche(s) d'électrolyte, permettant
15 le recouvrement des bords d'électrodes par un film d'électrolyte, protégeant ainsi le contact des électrodes avec l'atmosphère, et permettant d'améliorer la durée de vie calendaire de la batterie. Dans un mode de réalisation alternatif, les découpes sont réalisées sur les substrats avant les étapes a) et b) de dépôt de la couche d'anode et de cathode, permettant un recouvrement des bords d'électrodes par un film d'électrolyte. Ce
20 mode de réalisation particulier présente l'avantage de recouvrir les bords d'électrodes avant le dépôt de la couche de matériau d'électrolyte, ce qui permet par la suite de réaliser aisément un film d'encapsulation autour des électrodes, surtout lorsque la couche d'électrolyte est composée de matériaux stables à l'humidité. Le recouvrement des bords latéraux des électrodes permet également de réduire les risques de court-circuit dans la
25 cellule.

Enfin, une étape essentielle du procédé selon l'invention comprend un traitement thermique et/ou une compression mécanique de l'empilement obtenu précédemment pour obtenir une batterie en couches minces entièrement solide. Le traitement thermique est
30 réalisé à une température comprise entre 50 et 300°C, de préférence 100 et 200°C. Avantageusement, la température du traitement thermique ne dépasse pas 200°C. Avantageusement, la compression mécanique des couches à assembler est réalisée à une pression comprise entre 10 et 100 MPa, de préférence entre 20 et 50 MPa.

Dans un mode de réalisation particulier, il est avantageux, après l'étape d'empilement et avant l'ajout des terminaisons, d'encapsuler l'empilement en déposant une couche mince d'encapsulation pour assurer la protection de la cellule de la batterie vis-à-vis de l'atmosphère. La couche d'encapsulation doit être stable chimiquement, résister à une température élevée et être imperméable à l'atmosphère pour jouer sa fonction de couche barrière. Préférentiellement, la couche mince d'encapsulation est constituée d'une couche polymérique, de céramique, en verre ou en vitrocéramique, pouvant être par exemple sous forme d'oxyde, de nitrure, de phosphates, d'oxynitrure, ou de siloxane. Encore plus préférentiellement, cette couche d'encapsulation est revêtue d'une résine époxy ou de silicone.

La couche d'encapsulation peut être avantageusement déposée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ce qui permet d'avoir un recouvrement de l'ensemble des surfaces de l'empilement accessible. Ainsi, l'encapsulation peut ainsi réalisée directement sur les empilements, le revêtement pouvant pénétrer dans l'ensemble des cavités disponibles. Avantageusement, une seconde couche d'encapsulation peut être déposée sur la première couche d'encapsulation pour augmenter la protection des cellules batteries de leur environnement externe. Typiquement, le dépôt de cette seconde couche peut être réalisé par une imprégnation de silicone. Le choix d'un tel matériau vient du fait qu'il résiste à des températures élevées et la batterie peut ainsi être assemblée aisément par soudure sur des cartes électroniques sans apparition de transitions vitreuses.

Avantageusement, l'encapsulation de la batterie est réalisée sur quatre des six faces de l'empilement. Les couches d'encapsulation entourent la périphérie de l'empilement, le reste de la protection à l'atmosphère étant assuré par les couches obtenues par les terminaisons.

De manière préférentielle les connections cathodiques et anodiques sont décalées latéralement, ce qui permet à la couche d'encapsulation de fonctionner comme diélectrique pour éviter la présence de court-circuit sur ces extrémités.

Une fois l'empilement réalisé, et après l'étape d'encapsulation de l'empilement si cette dernière est réalisée, des terminaisons (contacts électriques) sont ajoutées au niveau où les collecteurs de courant cathodiques, respectivement anodiques sont apparents (non revêtus d'électrolyte isolant). Ces zones de contact peuvent être sur les côtés opposés de l'empilement pour collecter le courant mais également ou sur des côtés adjacents.

Pour réaliser les terminaisons, l'empilement, éventuellement enrobé, est découpé suivant des plans de coupe permettant d'obtenir des composants de batterie unitaires, avec la mise à nue sur chacun des plans de coupe des connexions (+) et (-) de la batterie. Les connexions peuvent ensuite être métallisées à l'aide de techniques de dépôt plasma connu de l'homme du métier et / ou par immersion dans une résine époxy conductrice (chargée à l'argent) et / ou un bain d'étain en fusion. Les terminaisons permettent de reprendre les connections électriques alternativement positives et négatives sur chacune des extrémités. Ces terminaisons permettent de réaliser les connections électriques en parallèle entre les différents éléments de batterie. Pour cela, seule les connections (+) sortent sur une extrémité, et les (-) sont disponibles sur les autres extrémités.

Cette batterie étant entièrement solide, et utilisant un matériau à insertion du lithium comme matériau d'anode, les risques de formation de dendrites de lithium métallique durant les étapes de recharge sont nuls et la capacité d'insertion de l'anode en lithium devient limitée.

Aussi, afin de garantir de bonnes performances en cyclage de la batterie selon l'invention l'architecture de batterie pour laquelle la capacité surfacique des cathodes est supérieure ou égale à la capacité surfacique des anodes est préférée.

Les couches constitutives de la batterie étant entièrement solide, le risque de formation de dendrites de lithium n'existe plus lorsque l'anode est totalement chargée. Ainsi, une telle architecture de batterie évite la création de surcharge de cellules de batterie.

Aussi, la réalisation d'une telle batterie avec des capacités surfaciques de cathodes supérieures ou égales à celles des anodes permet d'accroître les performances en termes de durée de vie, exprimée en nombre de cycles. En effet, les électrodes étant denses et entièrement solides, le risque de perte de contact électrique entre les particules est nul. De plus, il n'existe plus de risque de dépôt de lithium métallique dans l'électrolyte ou dans les porosités des électrodes, et enfin le risque de détérioration de la structure cristalline du matériau de cathode est inexistant.

Exemple

Une suspension du matériau d'anode a été obtenue par broyage/dispersion de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans de l'éthanol absolu à 10g/L avec quelques ppm d'acide citrique.

Une suspension de matériau de cathode a été obtenue par broyage/dispersion de LiMn_2O_4 dans de l'éthanol absolu à 25 g/L. La suspension de cathode a ensuite été diluée dans l'acétone jusqu'à une concentration de 5 g/L.

La suspension de matériau d'électrolyte céramique a été obtenue par broyage/dispersion de poudre de $\text{Li}_3\text{Al}_{0.4}\text{Sc}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ dans de l'éthanol absolu à 5 g/L.

Pour toutes ces suspensions, les broyages ont été conduits de manière à obtenir des suspensions stables avec des tailles de particules inférieures à 100 nm.

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. Le film mince de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (environ 1 micron) a été déposé sur les deux faces du substrat. Ces électrodes négatives ont ensuite été traitées thermiquement à 600°C.

Les électrodes positives ont été préparées de la même manière, par dépôt électrophorétique à partir de la suspension de LiMn_2O_4 . Le film mince de LiMn_2O_4 (environ 1 μm) a été déposé sur les deux faces du substrat. Les électrodes positives ont ensuite été traitées à 600°C.

Après traitement thermique, les électrodes négatives et les électrodes positives ont été recouvertes d'une couche d'électrolyte céramique $\text{Li}_3\text{Al}_{0.4}\text{Sc}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ par EPD. L'épaisseur de LASP a été mesurée et est d'environ 500 nm sur chaque électrode. Ces films d'électrolyte ont ensuite été séchés et consolidés par traitement thermique.

La formulation de polymère utilisée pour faire l'assemblage de la cellule batterie a été constituée de polyéthylène glycol monométhylacrylate avec un liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate [BMIm][BF₄] (en proportion massique d'environ 3 : 7) et un sel de lithium (lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ou LiTFSI). Un photoinitiateur (environ 1% en masse), en l'occurrence 2,2'-diméthoxy-2-phénylacétophénone (Irgacure™ 651, Ciba-Geigy) a été ajouté. La réticulation a été obtenue par irradiation à 366 nm pendant 10 minutes à température ambiante, sous atmosphère d'argon.

Les électrodes revêtues d'un film d'électrolyte solide ont ensuite été revêtues d'une fine couche de polymères liquide ionique par dip-coating (trempé suivi d'un séchage). L'empilement des anodes et cathodes a ensuite été réalisé afin d'obtenir un empilement multicouche. L'ensemble a été maintenu sous pression pendant 15 minutes à 100°C pour réaliser l'assemblage.

La batterie ainsi obtenue a été cyclée entre 2 et 2,7 V, et les figures 1 et 2 illustrent les courbes de charge/décharge obtenues.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant les étapes successives suivantes :
 - 5 a) on dépose une couche comprenant au moins un matériau d'anode (appelée ici « couche de matériau d'anode ») sur son substrat conducteur, de préférence sélectionné dans le groupe formé par une feuille métallique, une bande métallique, une feuille isolante métallisée, une bande isolante métallisée, un film isolant métallisé, lesdits substrats conducteurs, ou leurs éléments conducteurs, pouvant servir comme collecteur de courant anodique ;
 - 10 b) on dépose une couche comprenant au moins un matériau de cathode (appelée ici « couche de matériau de cathode ») sur son substrat conducteur, de préférence sélectionné dans le groupe formé par une feuille métallique, une bande métallique, une feuille isolante métallisée, une bande isolante métallisée, un film isolant métallisé, lesdits substrats conducteurs, ou leurs éléments conducteurs, pouvant servir comme collecteur de courant cathodique, étant entendu que les étapes a) et b) peuvent être inversées ;
 - 15 c) on dépose une couche comprenant au moins un matériau d'électrolyte solide (appelée ici « couche de matériau d'électrolyte ») sur au moins une couche obtenue à l'étape a) et/ou b) ;
 - 20 d) on dépose une couche d'un matériau polymère réticulé comportant des groupements ioniques dont l'épaisseur est inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 5 μm , et encore plus préférentiellement inférieure à 2 μm :
 - 25 o soit sur la couche de matériau d'anode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau de cathode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide ;
 - o soit sur la couche de matériau de cathode revêtue d'une couche de matériau d'électrolyte solide et/ou sur la couche de matériau d'anode revêtue ou non d'une couche de matériau d'électrolyte solide ;
 - 30 e) on empile face sur face successivement une couche de matériau d'anode obtenue à l'étape a), c) ou d) avec une couche de matériau de cathode obtenue à l'étape b), c) ou d), étant entendu que l'empilement comprend au moins une couche de matériau d'électrolyte solide obtenue à l'étape c) et au moins une couche d'un matériau polymère réticulé obtenue à l'étape d) ;

f) on effectue un traitement thermique et/ou une compression mécanique de l'empilement obtenu à l'étape e) pour obtenir une batterie en couches minces entièrement solide.

- 5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau polymère réticulé est choisi parmi les polyméthacrylates de méthyle, les polyamines, les polyimides ou les polysiloxanes.
- 10 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les groupements ioniques du matériau polymère sont choisis parmi les cations suivants : l'imidazolium, le pyrazolium, le tétrazolium le pyridinium, le pyrrolidinium, tel que le n-propyl-n-methylpyrrolidinium (appelé aussi PYR_{13}) ou le n-butyl-n-methylpyrrolidinium (appelé aussi PYR_{14}), l'ammonium, le phosphonium ou le sulfonium ; et/ou parmi les anions suivants : le bis(trifluoromethane)sulfonimide, le
- 15 bis(fluorosulfonyl)imide, ou le n-(nonafluorobutanesulfonyl)-n-(trifluoromethanesulfonyl)-imide.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le matériau polymère réticulé est obtenu par une étape de polymérisation d'un mélange de monomères et/ou oligomères et/ou pré-polymères comprenant un ou plusieurs groupements polymérisables par voie thermique ou photochimique, ledit mélange de monomères et/ou oligomères et/ou pré-polymères comprenant un ou plusieurs groupements réactifs permettant le greffage desdits groupements ioniques.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la polymérisation par voie thermique et/ou photochimique est réalisée directement sur la ou les couche(s) d'anodes, de cathodes et/ou d'électrolytes.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le dépôt du matériau polymère réticulé comportant des groupements ioniques est réalisé parmi l'une au moins des techniques suivantes : par trempage-retrait (dip-coating), par trempage-tournette (spin-coating), enduction au rouleau (roll coating), racle (doctor blade), électropulvérisation, ou électrophorèse.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte solide sont déposées parmi au moins l'une des techniques suivantes :
- 5 (i) dépôt physique par phase vapeur (PVD), et plus particulièrement par évaporation sous vide, par ablation laser, par faisceau d'ions, par pulvérisation cathodique ;
 - (ii) dépôt chimique par phase vapeur (CVD), et plus particulièrement assisté par plasma (PECVD), assisté par laser (LACVD), ou assisté par aérosol (AA-CVD) ;
 - 10 (iii) électropulvérisation ;
 - (iv) électrophorèse ;
 - (v) aérosol déposition ;
 - (vi) sol-gel ;
 - 15 (vii) trempage, plus particulièrement par trempage-retrait (dip-coating), trempage-tournette (spin-coating), ou par le procédé Langmuir-Blodgett.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les couches d'anode, de cathode et d'électrolyte sont déposées par électropulvérisation, électrophorèse, à partir d'un aérosol, trempage, et sont de
- 20 préférence, toutes déposées par électrophorèse.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les couches de matériau d'anode et/ou de cathode comprennent en outre des matériaux conducteurs électroniques, et en particulier de graphite, et/ou des
- 25 nanoparticules de matériaux conducteurs des ions lithium, du type de ceux utilisés pour réaliser les films d'électrolyte, ou des matériaux polymère réticulé comportant des groupements ioniques.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que
- 30 les couches d'anode et/ou de cathode et/ou d'électrolyte sont réalisées par un dépôt de nanoparticules respectivement de matériau d'anode, de cathode ou d'électrolyte parmi l'une au moins des techniques suivantes : électropulvérisation, électrophorèse, aérosol déposition, trempage.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les couches de nanoparticules de matériau d'anode, de cathode et d'électrolyte sont toutes déposées par électrophorèse.
- 5 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé à une température comprise entre 50°C et 300°C, de préférence entre 100°C et 200°C et/ou en ce que la compression mécanique des couches à assembler est réalisée à une pression comprise entre 10 et 100 MPa, de préférence entre 20 et 50 MPa.
- 10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la couche de matériau d'anode a) est réalisée à partir d'un matériau choisi parmi :
- (i) les oxynitrides d'étain (de formule typique SnO_xN_y) ;
- (ii) le phosphate de fer lithié (de formule typique LiFePO_4) ;
- 15 (iii) les oxynitrides mixtes de silicium et étain (de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a > 0$, $b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < y \leq 4$, $0 < z \leq 3$) (appelés aussi SiTON), et en particulier le $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$; ainsi que les oxynitrides-carbures de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a > 0$, $b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$, $0 < z < 17$; $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ avec X_n au moins un des éléments parmi F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb et $a > 0$, $b > 0$, $a + b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$ et $0 < z < 17$; et $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ avec X_n au moins un des éléments parmi F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb et $a > 0$, $b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < y \leq 4$ et $0 < z \leq 3$;
- 20 (iv) les nitrures de type Si_xN_y (en particulier avec $x = 3$ et $y = 4$), Sn_xN_y (en particulier avec $x = 3$ et $y = 4$), Zn_xN_y (en particulier avec $x = 3$ et $y = 4$), $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) ;
- 25 (v) les oxydes SnO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$ et TiO_2 .
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la couche de matériau de cathode b) est réalisée à partir d'un matériau de cathode choisi parmi :
- 30 (i) les oxydes LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (où x est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, autres terres rares, et où $0 < x < 0,1$), LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$;
- (ii) les phosphates LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; les phosphates de formule $\text{LiMM}'\text{PO}_4$, avec M et M' ($\text{M} \neq \text{M}'$) sélectionnés parmi
- 35 Fe, Mn, Ni, Co, V ;

- (iii) toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants : V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , les oxysulfures de titane (TiO_yS_z), les oxysulfures de tungstène (WO_yS_z), CuS , CuS_2 .

- 5 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la couche de matériau d'électrolyte c) est réalisée à partir de matériau d'électrolyte choisi parmi :
- les grenats de formule $Li_d A^1_x A^2_y (TO_4)_z$ où
 - 10 ■ A^1 représente un cation de degré d'oxydation +II, de préférence Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd ; et où
 - A^2 représente un cation de degré d'oxydation +III, de préférence Al, Fe, Cr, Ga, Ti, La ; et où
 - 15 ■ (TO_4) représente un anion dans lequel T est un atome de degré d'oxydation +IV, situé au centre d'un tétraèdre formé par les atomes d'oxygène, et dans lequel TO_4 représente avantageusement l'anion silicate ou zirconate, sachant que tout ou partie des éléments T d'un degré d'oxydation +IV peuvent être remplacés par des atomes d'un degré d'oxydation +III ou
 - 20 +V, tels que Al, Fe, As, V, Nb, In, Ta ;
 - sachant que : d est compris entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 9, et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 ; x est de 3 mais peut être compris entre 2,6 et 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est de 2 mais peut être compris entre 1,7 et 2,3 (de
 - 25 préférence entre 1,9 et 2,1) et z est de 3 mais peut être compris entre 2,9 et 3,1;
 - les grenats, de préférence choisi parmi : le $Li_7La_3Zr_2O_{12}$; le $Li_6La_2BaTa_2O_{12}$; le $Li_{5,5}La_3Nb_{1,75}In_{0,25}O_{12}$; le $Li_5La_3M_2O_{12}$ avec $M = Nb$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $Li_{7-x}Ba_xLa_{3-x}M_2O_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $M = Nb$ ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ avec $0 \leq x \leq 2$ et $M = Al, Ga$ ou Ta ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
 - 30 ○ les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : le Li_3PO_4 ; le $Li_3(Sc_{2-x}M_x)(PO_4)_3$ avec $M=Al$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(PO_4)_3$ avec $M = Al, Y, Ga$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(PO_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $M= Al$ ou Y ou un mélange des deux composés; le $Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(PO_4)_3$ avec $M = Al, Y$ ou un mélange des
 - 35

- deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$, ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ & $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces composés ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ou un mélange des deux composés et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{N} = \text{Cr}$ et/ou V , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces composés ;
- les borates lithiés, de préférence choisis parmi : le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ou un mélange des deux composés et $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$; le Li_3BO_3 , le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$, le $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;
 - les oxynitrures, de préférence choisis parmi $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 4$ ou $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 3$; les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore (appelés LiPON et LIBON) pouvant également contenir du silicium, du soufre, du zirconium, de l'aluminium, ou une combinaison d'aluminium, bore, soufre et/ou silicium, et du bore pour les de lithium de phosphore ;
 - les oxydes lithiés, de préférence choisis parmi le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ou le $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ avec $\text{A} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Al}, \text{Ga}$ et $1,4 \leq x \leq 2$ ou le $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$;
 - les silicates, de préférence choisis parmi $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, LiAlSiO_4 , Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape g) d'encapsulation de la batterie obtenue à l'étape f) par dépôt d'au moins une couche d'encapsulation de matériau céramique, vitreux ou vitrocéramique.
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'on réalise des terminaisons anodiques et cathodiques par métallisation des sections découpées, de préférence par dépôt d'une couche d'étain éventuellement déposé sur une

première sous couche de nickel et/ou de résine époxy chargé en particules métalliques.

- 5 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 17, caractérisé en ce que la taille des nanoparticules de matériaux d'électrolyte est inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 30 nm.
- 10 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que les substrats conducteurs sont en aluminium, en cuivre, en acier inoxydable, en titane ou en nickel, de préférence en nickel, et éventuellement revêtus d'un métal noble choisi parmi les métaux suivants : l'or, le platine, le palladium, le vanadium, le cobalt, le nickel, le manganèse, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le titane, le palladium, le zirconium, le tungstène ou tout alliage comprenant au moins un de ces métaux.
- 15 20. Batterie susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.
21. Batterie selon la revendication 20, caractérisée en ce que la capacité surfacique de la cathode est supérieure ou égale à la capacité surfacique de l'anode.
- 20 22. Batterie selon la revendication 20 ou 21, caractérisée en ce que l'empilement des couches de cathode et d'anode est décalé latéralement.
23. Batterie selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une couche d'encapsulation, de préférence une couche en céramique, en verre ou en vitrocéramique.
- 25 24. Batterie selon la revendication 23, caractérisée en ce qu'elle comprend une deuxième couche d'encapsulation déposée sur ladite première couche d'encapsulation, ladite deuxième couche d'encapsulation étant de préférence en silicone.
- 30 25. Batterie selon la revendication 23 ou 24, caractérisée en ce que ladite au moins une couche d'encapsulation revêt totalement quatre des six faces de ladite batterie et partiellement les deux faces restantes, située sous les métallisations servant à la connectique de la batterie.

26. Batterie selon l'une quelconque des revendications 19 à 25 caractérisée en ce qu'elle comprend des terminaisons au niveau où les collecteurs de courant cathodique, respectivement anodique, sont apparents.
- 5 27. Batterie selon la revendication 26, caractérisée en ce que les connexions anodiques et les connexions cathodiques se trouvent sur les côtés opposés de l'empilement.

1 / 2

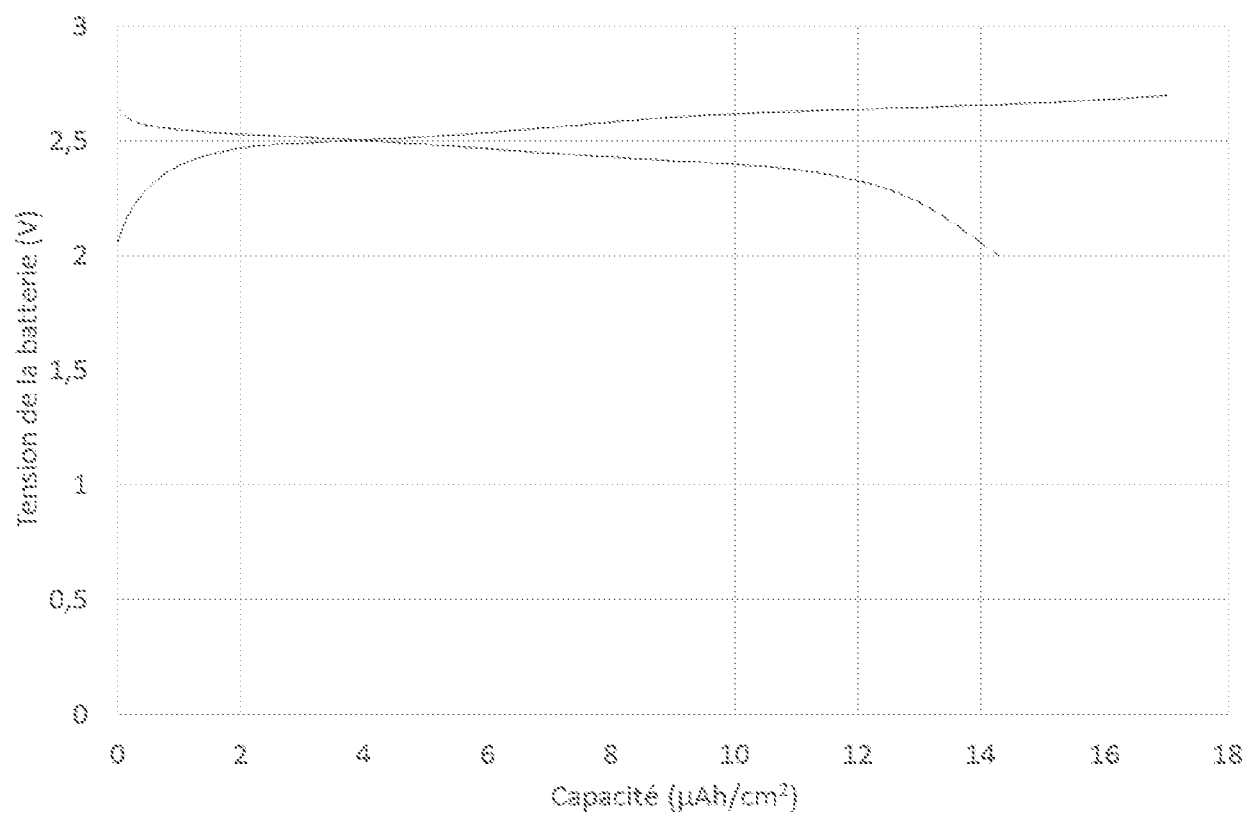


Figure 1

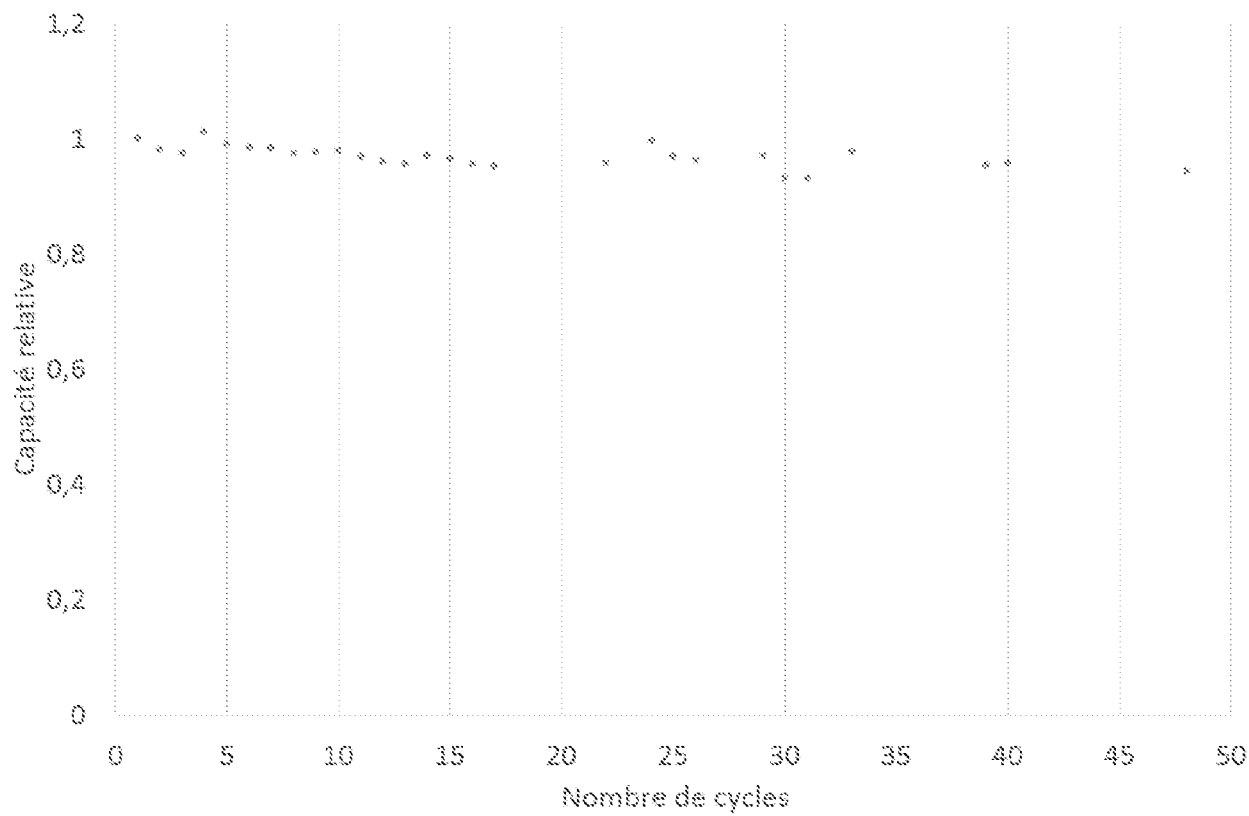


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/051819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M10/0525 H01M10/056 H01M10/0585
ADD.

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.
X	US 2007/015061 A1 (KLAASSEN JODY J [US]) 18 January 2007 (2007-01-18)	20
Y	paragraph [0013] - paragraph [0014] paragraph [0042] paragraph [0046] - paragraph [0049] paragraph [0053] paragraph [0093] - paragraph [0094] paragraph [0103] paragraph [0109]	1-19, 21-27
Y	----- JP 2008 171588 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 24 July 2008 (2008-07-24) paragraph [0001] - paragraph [0002] paragraph [0007] paragraph [0010] - paragraph [0011] paragraph [0014] - paragraph [0021] ----- -/-	1-27



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

25 September 2015

Date of mailing of the international search report

02/10/2015

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

Gamez, Agnès

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/051819

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/064779 A1 (GABEN FABIEN [FR]) 10 May 2013 (2013-05-10) page 7, line 16 - page 9, line 18 page 21, line 10 - page 22, line 30 page 31, line 27 - line 31 figures 9-11 -----	1-27
Y	FR 2 893 623 A1 (INST NAT POLYTECH GRENOBLE [FR]; ERAS LABO [FR]; CENTRE NAT RECH SCIEN) 25 May 2007 (2007-05-25) page 2, line 10 - line 12 page 5, line 1 - page 6, line 16 page 9, line 10 - line 19 page 10, line 5 - line 17 page 21, line 1 - line 16 -----	1-15,20, 26,27
A	FR 2 880 198 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 30 June 2006 (2006-06-30) page 4, line 4 - line 11 page 5, line 21 - page 6, line 24 page 10, line 1 - line 11 -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/051819

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007015061 A1	18-01-2007	US 2007015061 A1 US 2010316913 A1 US 2011200868 A1 US 2013071729 A1	18-01-2007 16-12-2010 18-08-2011 21-03-2013
JP 2008171588 A	24-07-2008	JP 5093449 B2 JP 2008171588 A	12-12-2012 24-07-2008
WO 2013064779 A1	10-05-2013	CN 103947015 A EP 2774196 A1 EP 2823524 A1 FR 2982082 A1 JP 2014534592 A KR 20140096332 A US 2014308576 A1 WO 2013064779 A1 WO 2013064781 A1	23-07-2014 10-09-2014 14-01-2015 03-05-2013 18-12-2014 05-08-2014 16-10-2014 10-05-2013 10-05-2013
FR 2893623 A1	25-05-2007	CA 2630422 A1 CN 101365741 A EP 1966288 A1 FR 2893623 A1 JP 2009516761 A KR 20080094888 A US 2008290022 A1 WO 2007060321 A1	31-05-2007 11-02-2009 10-09-2008 25-05-2007 23-04-2009 27-10-2008 27-11-2008 31-05-2007
FR 2880198 A1	30-06-2006	EP 1854163 A1 FR 2880198 A1 JP 2008525954 A JP 2013168372 A US 2008044732 A1 WO 2006070158 A1	14-11-2007 30-06-2006 17-07-2008 29-08-2013 21-02-2008 06-07-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051819

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M10/0525 H01M10/056 H01M10/0585 ADD.		
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
X	US 2007/015061 A1 (KLAASSEN JODY J [US]) 18 janvier 2007 (2007-01-18)	20
Y	alinéa [0013] - alinéa [0014] alinéa [0042] alinéa [0046] - alinéa [0049] alinéa [0053] alinéa [0093] - alinéa [0094] alinéa [0103] alinéa [0109]	1-19, 21-27
Y	----- JP 2008 171588 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 24 juillet 2008 (2008-07-24) alinéa [0001] - alinéa [0002] alinéa [0007] alinéa [0010] - alinéa [0011] alinéa [0014] - alinéa [0021] ----- -/-	1-27
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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
25 septembre 2015		02/10/2015
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		Gamez, Agnès

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2013/064779 A1 (GABEN FABIEN [FR]) 10 mai 2013 (2013-05-10) page 7, ligne 16 - page 9, ligne 18 page 21, ligne 10 - page 22, ligne 30 page 31, ligne 27 - ligne 31 figures 9-11 -----	1-27
Y	FR 2 893 623 A1 (INST NAT POLYTECH GRENOBLE [FR]; ERAS LABO [FR]; CENTRE NAT RECH SCIEN) 25 mai 2007 (2007-05-25) page 2, ligne 10 - ligne 12 page 5, ligne 1 - page 6, ligne 16 page 9, ligne 10 - ligne 19 page 10, ligne 5 - ligne 17 page 21, ligne 1 - ligne 16 -----	1-15,20, 26,27
A	FR 2 880 198 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 30 juin 2006 (2006-06-30) page 4, ligne 4 - ligne 11 page 5, ligne 21 - page 6, ligne 24 page 10, ligne 1 - ligne 11 -----	1-27

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051819

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007015061 A1	18-01-2007	US 2007015061 A1	18-01-2007
		US 2010316913 A1	16-12-2010
		US 2011200868 A1	18-08-2011
		US 2013071729 A1	21-03-2013

JP 2008171588 A	24-07-2008	JP 5093449 B2	12-12-2012
		JP 2008171588 A	24-07-2008

WO 2013064779 A1	10-05-2013	CN 103947015 A	23-07-2014
		EP 2774196 A1	10-09-2014
		EP 2823524 A1	14-01-2015
		FR 2982082 A1	03-05-2013
		JP 2014534592 A	18-12-2014
		KR 20140096332 A	05-08-2014
		US 2014308576 A1	16-10-2014
		WO 2013064779 A1	10-05-2013
		WO 2013064781 A1	10-05-2013

FR 2893623 A1	25-05-2007	CA 2630422 A1	31-05-2007
		CN 101365741 A	11-02-2009
		EP 1966288 A1	10-09-2008
		FR 2893623 A1	25-05-2007
		JP 2009516761 A	23-04-2009
		KR 20080094888 A	27-10-2008
		US 2008290022 A1	27-11-2008
		WO 2007060321 A1	31-05-2007

FR 2880198 A1	30-06-2006	EP 1854163 A1	14-11-2007
		FR 2880198 A1	30-06-2006
		JP 2008525954 A	17-07-2008
		JP 2013168372 A	29-08-2013
		US 2008044732 A1	21-02-2008
		WO 2006070158 A1	06-07-2006
