

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un électrolyte solide (13, 23), de préférence en couche mince, pour batterie à ions de lithium ou supercondensateur, déposé sur une électrode (12, 22), comprenant les étapes de :
 - a. approvisionnement d'un substrat conducteur (11, 21), préalablement recouvert d'une couche d'un matériau pouvant servir comme électrode (« couche d'électrode »),
 - b. dépôt sur ladite couche d'électrode d'une couche d'électrolyte (13, 23), de préférence par électrophorèse ou par dip-coating, à partir d'une suspension de particules cœur-écorce comprenant comme cœur, une particule d'un matériau pouvant servir comme électrolyte et/ou d'isolant électronique, sur laquelle se trouve greffée une écorce comprenant du PEO ;
 - c. Séchage de la couche d'électrolyte (13, 23) ainsi obtenue, de préférence sous un flux d'air ;
 - d. optionnellement, densification de ladite couche d'électrolyte par compression mécanique et/ou traitement thermique.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la taille moyenne D_{50} des particules primaires cœur est inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 50 nm et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 30 nm.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel lesdites particules cœur sont obtenues par synthèse hydrothermale ou solvothermale.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'épaisseur de l'écorce des particules cœur-écorce est comprise entre 1 nm et 100 nm.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la couche d'électrolyte obtenue à l'étape c) ou d) a une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence d'environ 6 μm .
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le PEO présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 7000 g/mol, de préférence d'environ 5000 g/mol.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'extrait sec de la suspension de particules cœur-écorce utilisée à l'étape b) est inférieur à 30% massique.
- 5 8. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la fabrication d'électrolytes solides, de préférence en couche mince, dans des dispositifs électroniques, électriques ou électrotechniques, et de préférence dans des dispositifs sélectionnés dans le groupe formé par : les batteries, les condensateurs, les supercondensateurs, les capacités, les résistances, les inductances, les transistors.
- 10 9. Electrolyte, de préférence en couche mince, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 15 10. Electrolyte, de préférence en couche mince, selon la revendication 9, comprenant un électrolyte solide et du PEO caractérisé en ce qu'il présente un rapport volumique électrolyte solide / PEO supérieur à 35%, de préférence supérieure à 50%, de préférence supérieure à 60 %, et encore plus préférentiellement supérieur à 70%.
- 20 11. Electrolyte, de préférence en couche mince, selon la revendication 9 ou 10, caractérisée en ce qu'il présente une porosité inférieure à 20 %, de préférence inférieure à 15 %, encore plus préférentiellement inférieure à 10 %.
- 25 12. Dispositif électrochimique comprenant au moins un électrolyte solide, de préférence en couche mince, selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10 ou 11, de préférence une batterie à ions de lithium ou un supercondensateur.
- 30 13. Procédé de fabrication d'une batterie (1) à ions de lithium mettant en œuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, et comprenant les étapes de :
- 35 i. Approvisionnement d'au moins deux substrats conducteurs (11, 21) pouvant servir comme collecteurs de courant de la batterie, préalablement recouvert d'une couche d'un matériau pouvant servir comme anode et respectivement comme cathode (« couche d'anode » (12) respectivement « couche de cathode » (22)), et étant recouverts sur au moins une partie d'au moins une de leurs faces d'une couche de cathode, respectivement d'anode,

- ii. Approvisionnement d'une suspension colloïdale comprenant des nanoparticules cœur-écorce comprenant comme cœur, une particule d'un matériau pouvant servir comme électrolyte et/ou d'isolant électronique, sur laquelle se trouve greffée une écorce comprenant du PEO,
- 5 iii. Dépôt d'une couche d'électrolyte (13, 23), de préférence par électrophorèse ou par dip-coating, à partir d'une suspension de particules cœur-écorce obtenue à l'étape ii), sur la couche de cathode, et/ou d'anode obtenue à l'étape i), pour obtenir une première et/ou une deuxième structure intermédiaire,
- 10 iv. Séchage de la couche ainsi obtenue à l'étape iii), de préférence sous un flux d'air,
- v. Réalisation d'un empilement à partir de ladite première et/ou deuxième structure intermédiaire pour obtenir un empilement de type « substrat / anode / électrolyte / cathode / substrat »:
- 15 • soit en déposant une couche d'anode **12** sur ladite première structure intermédiaire,
- soit en déposant une couche de cathode **22** sur ladite deuxième structure intermédiaire,
- 20 • soit en superposant ladite première structure intermédiaire et ladite deuxième structure intermédiaire de manière à ce que les deux couches d'électrolyte soient posées l'une sur l'autre,
- vi. Densification de l'empilement obtenu à l'étape précédente par compression mécanique et/ou traitement thermique de l'empilement conduisant à l'obtention d'une batterie.
- 25 14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel la cathode est une électrode dense ou une électrode dense revêtue par ALD ou par voie chimique en solution CSD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,
- 30 ou une électrode poreuse,
- ou une électrode poreuse revêtue par ALD ou par voie chimique en solution CSD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,
- 35 ou, de préférence, une électrode mésoporeuse,
- ou une électrode mésoporeuse revêtue par ALD ou par voie chimique en solution CSD d'une couche isolante électroniquement,

- de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,
- et/ou dans lequel l'anode est une électrode dense
- ou une électrode dense revêtue par ALD ou par voie chimique en solution CSD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,
- ou une électrode poreuse
- ou une électrode poreuse revêtue par ALD ou par voie chimique en solution CSD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique,
- ou, de préférence, une électrode mésoporeuse,
- ou une électrode mésoporeuse revêtue par ALD ou par voie chimique en solution CSD d'une couche isolante électroniquement, de préférence d'une couche isolante électroniquement et conductrice ionique.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, dans lequel après l'étape vi) :
- on dépose successivement, de manière alternée, sur la batterie :
 - o au moins une première couche de parylène et/ou polyimide sur ladite batterie,
 - o au moins une deuxième couche composée d'une matière électriquement isolante par ALD (Atomic Layer Deposition) sur ladite première couche de parylène et/ou polyimide,
 - o et sur la succession alternée d'au moins une première et d'au moins une deuxième couche est déposée une couche permettant de protéger la batterie contre l'endommagement mécanique de la batterie, de préférence en silicone, en résine époxy ou en parylène, formant ainsi, un système d'encapsulation de la batterie,
 - on découpe selon deux plans de coupe, la batterie ainsi encapsulée pour mettre à nue sur chacun des plans de coupes des connexions anodiques et cathodiques de la batterie, de sorte que le système d'encapsulation revêt quatre des six faces de ladite batterie, de préférence de manière continue,
 - on dépose successivement, sur et autour, de ces connexions anodiques et cathodiques (50) :

- une première couche électriquement conductrice, optionnelle, de préférence déposée par ALD,
 - une seconde couche à base de résine époxy chargée à l'argent, déposée sur la première couche électriquement conductrice, et
 - 5 ○ une troisième couche à base de nickel, déposée sur la deuxième couche, et
 - une quatrième couche à base d'étain ou de cuivre, déposée sur la troisième couche.
- 10 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, dans lequel après l'étape vi) :
- on dépose successivement, de manière alternée, sur la batterie, un système d'encapsulation (30) formé par une succession de couches, à savoir une séquence, de préférence de z séquences, comprenant :
 - 15 • une première couche de recouvrement, de préférence choisi parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide et/ou un mélange de ceux-ci, déposée sur l'empilement assemblé,
 - 20 • une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de couches atomiques sur ladite première couche de recouvrement,
 - cette séquence pouvant être répétée z fois avec $z \geq 1$,
 - on dépose une dernière couche de recouvrement sur cette succession de couches d'un matériau choisi parmi la résine époxy, le polyéthylène naphtalate (PEN), le polyimide, le polyamide, le polyuréthane, le silicone, la silice sol-gel ou la silice organique,
 - 25 - on découpe selon deux plans de coupe, la batterie ainsi encapsulée pour mettre à nue sur chacun des plans de coupes des connexions anodiques et cathodiques de la batterie, de sorte que le système d'encapsulation revêt quatre des six faces de ladite batterie, de préférence de manière continue,
 - 30 - on dépose successivement, sur et autour, de ces connexions anodiques et cathodiques (50) :
 - 35 • une première couche d'un matériau chargé en graphite, de préférence en résine époxy chargée de graphite,

- une deuxième couche comprenant du cuivre métallique obtenue à partir d'une encre chargée en nanoparticules de cuivre déposée sur la première couche,
 - on traite thermiquement les couches obtenues, de préférence par lampe flash infra-rouge, de manière à obtenir un recouvrement des connexions cathodique et anodique par une couche de cuivre métallique,
 - éventuellement, on dépose successivement, sur et autour, de cette couche de cuivre métallique :
 - une première couche d'un alliage étain-zinc déposé, de préférence par trempage dans un bain d'étain-zinc en fusion, afin d'assurer l'étanchéité de la batterie à moindre coût, et
 - une deuxième couche à base d'étain pur déposée par électrodéposition ou une deuxième couche comprenant un alliage à base d'argent, de palladium et de cuivre déposée sur cette première couche d'un alliage étain-zinc.
17. Procédé selon la revendication 15, dans lequel les connexions anodiques et cathodiques (50) se trouvent sur les côtés opposés de l'empilement.
18. Batterie à ions de lithium (1) susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16.