

BATTERIE, NOTAMMENT EN COUCHES MINCES, AVEC UN NOUVEAU SYSTEME D'ENCAPSULATION

Domaine technique de l'invention

La présente invention se rapporte aux batteries, notamment aux batteries en couches minces, et plus particulièrement aux systèmes d'encapsulation qui les protègent. L'invention concerne plus particulièrement le domaine des batteries à ions de lithium, qui peuvent être encapsulées de cette manière. L'invention concerne également un nouveau procédé de fabrication de batteries à couches minces, présentant une architecture et encapsulation nouvelles qui leur confèrent une autodécharge particulièrement faible, et une durée de vie améliorée.

Etat de la technique

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

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

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

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

La variation cyclique du volume des matériaux d'anode induit également une variation cyclique du volume des cellules des batteries. Elle engendre ainsi des contraintes cycliques sur le système d'encapsulation, susceptibles d'amorcer des fissures qui sont à l'origine de la perte d'étanchéité (ou même d'intégrité) du système d'encapsulation. Ce phénomène est une autre cause de la diminution des performances de la batterie au cours de sa vie

En effet, les matériaux actifs des batteries à ions de lithium sont très sensibles à l'air et en particulier à l'humidité. Les ions de lithium mobiles réagissent spontanément avec des traces d'eau pour former du LiOH, conduisant à un vieillissement calendaire des batteries. Tous les matériaux à insertion et électrolytes conducteurs des ions de lithium ne sont pas réactifs au contact de l'humidité. A titre d'exemple, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ne se détériore pas au contact de l'atmosphère ou de traces d'eau. En revanche, dès qu'il est chargé en lithium sous forme $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec $x > 0$, alors le surplus de lithium inséré (x) est, quant à lui, sensible à l'atmosphère et réagit spontanément avec les traces d'eau pour former du LiOH. Le lithium ayant réagi n'est alors plus disponible pour le stockage d'électricité, induisant une perte de capacité de la batterie.

Pour éviter l'exposition des matériaux actifs de la batterie à ions de lithium à l'air et à l'eau et empêcher ce type de vieillissement, il est essentiel de la protéger par un système d'encapsulation. De nombreux systèmes d'encapsulation pour des batteries en couches minces sont décrits dans la littérature.

Le document US 2002 / 0 071 989 décrit un système d'encapsulation d'une batterie en couches minces entièrement solide comprenant un empilement d'une première couche d'un matériau diélectrique choisi parmi l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), le nitrure de silicium (Si_3N_4), le carbure de silicium (SiC), l'oxyde de tantale (Ta_2O_5) et le carbone amorphe, d'une seconde couche d'un matériau diélectrique et d'une couche d'étanchéité disposée sur la seconde couche et recouvrant la totalité de la batterie.

Le document US 5 561 004 décrit plusieurs systèmes de protection d'une batterie à ions de lithium en couches minces. Un premier système proposé comprend une couche de parylène recouverte d'un film d'aluminium déposée sur les composants actifs de la batterie. Toutefois, ce système de protection contre la diffusion de l'air et de la vapeur d'eau n'est efficace que pendant environ un mois. Un deuxième système proposé comprend des couches alternées de parylène (500 nm d'épaisseur) et de métal (environ 50 nm d'épaisseur). Le document précise qu'il est préférable de revêtir ces batteries encore d'une

couche d'époxy durcie aux ultraviolets (UV) de manière à réduire la vitesse de dégradation de la batterie par des éléments atmosphériques.

La Demanderesse a également proposé, dans le document WO 2019/215 410, différents exemples de couches, destinées à former des organes de contact respectivement anodique et cathodique. Dans le premier exemple, on retrouve une première couche mince déposée par ALD, notamment de nature métallique. Par ailleurs, il est prévu une seconde couche en résine époxy chargée en argent. Dans le second exemple, la première couche est un matériau chargé en graphite, alors que la seconde couche comprend du cuivre métallique obtenu à partir d'une encre chargée en nanoparticules.

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

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

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

En conséquence, il existe un besoin pour des systèmes et des procédés d'encapsulation de batteries en couches minces et d'autres composants électroniques, qui protègent le composant contre l'air, l'humidité et les effets de la température. Le système d'encapsulation doit être étanche et hermétique, doit envelopper et recouvrir totalement le

composant ou la batterie, et doit également permettre de séparer galvaniquement les bords d'électrodes de signes opposés afin d'éviter tout court-circuit rampant.

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

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

Objets de l'invention

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

L'invention prévoit de réaliser un système d'encapsulation qui puisse et qui est avantageusement déposé sous vide. Les batteries conformes à l'invention ne comportent pas de polymères ; elles peuvent contenir en revanche des liquides ioniques. En effet elles
15 sont, soit entièrement solides, soit de type « quasi-solide » auquel cas elles incluent un électrolyte à base liquide ionique nanoconfiné. D'un point de vue électrochimique, cet électrolyte liquide nanoconfiné se comporte comme un liquide, dans la mesure où il assure une bonne mobilité aux cations qu'il conduit. D'un point de vue structural, cet électrolyte liquide nanoconfiné ne se comporte pas comme un liquide, car il reste nanoconfiné et ne
20 peut plus sortir de sa prison même lors d'un traitement sous vide et/ou à température élevée.

Les batteries selon l'invention, qui contiennent un électrolyte à base de liquide ionique nanoconfiné, peuvent par conséquent subir des traitements sous vide, et/ou sous vide et à haute température, en vue de leur encapsulation. Pour réaliser l'imprégnation avant
25 l'encapsulation on peut mettre à nu les tranches des couches par une découpe ; après l'imprégnation on referme ces tranches en réalisant le contact électrique. Le procédé conforme à l'invention est également bien adapté au recouvrement des surfaces mésoporeuses.

Le procédé conforme à l'invention est également bien adapté au recouvrement des
30 surfaces mésoporeuses.

Au moins un des objectifs ci-dessus est atteint par l'intermédiaire d'au moins l'un des objets selon l'invention tel que présentés ci-après. La présente invention propose comme premier objet une batterie comprenant :

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

sachant que dans le cas où ladite batterie comprend plusieurs cellules élémentaires, la deuxième est posée sur la première dans l'ordre des couches indiqué, et ainsi de suite,

- 10 - un système d'encapsulation recouvrant au moins une partie de la périphérie extérieure de ladite la cellule élémentaire, ou de l'ensemble de cellules élémentaires s'il y'en a plusieurs, le système d'encapsulation comprenant :

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

- optionnellement une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante déposée par dépôt de couches atomiques, sur la batterie ou sur la première couche de recouvrement,

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

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

ladite batterie étant caractérisée en ce que le système d'encapsulation comprend en outre au moins une troisième couche de recouvrement étanche, ayant une perméance à la vapeur d'eau (WVTR) inférieure à 10^{-5} g/m².d, cette troisième couche de recouvrement
30 étant composée d'un matériau céramique et/ou d'un verre à bas point de fusion, de préférence d'un verre dont le point de fusion est inférieur à 600°C, ladite couche étant déposée à la périphérie externe de la batterie ou de la première couche de recouvrement, étant entendu que lorsque ladite deuxième couche de recouvrement est présente, une succession de ladite deuxième couche de recouvrement et ladite troisième couche de

recouvrement peut être répétée z fois avec $z \geq 1$ et déposée à la périphérie externe d'au moins la troisième couche de recouvrement, et étant entendu que la dernière couche du système d'encapsulation est ladite couche de recouvrement étanche ayant une perméance à la vapeur d'eau (WVTR) inférieure à 10^{-5} g/m².d qui est composée d'un matériau
5 céramique et/ou d'un verre à bas point de fusion.

Selon d'autres caractéristiques de la batterie conforme à l'invention, qui peuvent être prises isolément ou selon toute caractéristique techniquement compatible

- la troisième couche de recouvrement étanche, de préférence ayant une perméance à la vapeur d'eau (WVTR) inférieure à 10^{-5} g/m².d, a une épaisseur comprise entre
10 1 μ m et 50 μ m, plus particulièrement entre 1 μ m et 10 μ m, encore plus particulièrement entre 1 μ m et 5 μ m.
- chacun des organes de contact anodique et cathodique comprend :
 - une première couche de connexion électrique, disposée sur au moins la zone de connexion anodique et au moins la zone de connexion cathodique, cette première
15 couche comprenant un matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence une résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel, chargé en particules électriquement conductrices et encore plus préférentiellement une résine polymérique chargée en graphite,
 - une deuxième couche de connexion électrique comprenant une feuille métallique
20 disposée sur la première couche de matériau chargé en particules électriquement conductrices,
 - la feuille métallique est de type auto porteuse, cette feuille métallique étant avantageusement rapportée sur ladite première couche de connexion électrique,
 - la feuille métallique est réalisée par laminage ou par électrodéposition,
 - 25 - l'épaisseur de la feuille métallique est comprise entre 5 et 200 micromètres, cette feuille métallique étant notamment réalisée en l'un parmi les matériaux suivants : nickel, acier inoxydable, cuivre, molybdène, tungstène, vanadium, tantale, titane, aluminium, chrome ainsi que les alliages les comprenant,
 - chacun des organes de contact anodique et cathodique comprend une troisième
30 couche comprenant une encre conductrice disposée sur la deuxième couche de connexion électrique,
 - cette batterie comprend en outre

- un support de connexion électrique, réalisé au moins en partie en un matériau conducteur, lequel support est prévu au voisinage d'une face frontale d'une cellule élémentaire,
- des moyens d'isolation électrique, permettant d'isoler mutuellement 2 régions distantes de ce support de connexion, ces régions distantes formant des chemins de connexion électrique respectifs,
- ledit organe de contact anodique permettant de relier électriquement une première face latérale de chaque cellule élémentaire avec un premier chemin de connexion électrique, alors que ledit organe de contact cathodique permet de relier électriquement une seconde face latérale de chaque cellule élémentaire avec un second chemin de connexion électrique,
- le support de connexion électrique est de type monocouche, notamment une grille métallique ou encore un interposer silicium,
- le support de connexion électrique comprend plusieurs couches disposées les unes au-dessous des autres, ce support étant notamment de type circuit imprimé,
- la couche de recouvrement étanche comprend une couche primaire de recouvrement étanche, en particulier ne recouvrant pas les organes de contact respectivement anodique et cathodique, ainsi qu'une couche additionnelle de recouvrement étanche, en particulier recouvrant tout ou partie des organes de contact et en particulier recouvrant au moins partiellement le support de connexion électrique,
- il s'agit d'une batterie à ions de lithium,
- il s'agit d'une batterie à ions de lithium tout-solide,
- elle est conçue et dimensionnée pour avoir une capacité inférieure à égale à 1 mA h,
- elle est conçue et dimensionnée pour avoir une capacité supérieure à 1 mA h.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une batterie ci-dessus, ledit procédé de fabrication comprenant :

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

- c) la réalisation d'un empilement (I) alterné d'au moins une feuille anodique et d'au moins une feuille cathodique, de manière à obtenir successivement au moins un substrat collecteur de courant anodique, au moins une couche d'anode, au moins une couche d'un matériau d'électrolyte ou d'un séparateur imprégné d'un électrolyte, au moins une couche de cathode, et au moins un substrat collecteur de courant cathodique,
- d) la réalisation d'un traitement thermique et/ou d'une compression mécanique de l'empilement de feuilles alternées obtenu à l'étape c), de manière à former un empilement consolidé,
- e) la réalisation d'une étape d'encapsulation de l'empilement consolidé, en déposant :
- optionnellement, au moins une première couche de recouvrement, de préférence choisie parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, le silicone, le polyamide, la silice sol-gel, la silice organique et/ou un mélange de ceux-ci, sur la batterie,
 - optionnellement une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante déposée par dépôt de couches atomiques, sur la batterie ou sur la première couche de recouvrement, et
 - au moins une troisième couche de recouvrement étanche, de préférence ayant une perméance à la vapeur d'eau (WVTR) inférieure à 10^{-5} g/m².d, cette troisième couche de recouvrement étant composée d'un matériau céramique et/ou d'un verre à bas point de fusion, de préférence d'un verre dont le point de fusion est inférieur à 600°C, déposée à la périphérie externe de la batterie ou de la première couche de recouvrement,
- étant entendu que cette séquence d'au moins une deuxième couche de recouvrement et d'au moins une troisième couche de recouvrement peut être répétée z fois avec $z \geq 1$ et déposée à la périphérie externe d'au moins la troisième couche de recouvrement, et que la dernière couche du système d'encapsulation est ladite couche de recouvrement étanche ayant une perméance à la vapeur d'eau (WVTR) inférieure à 10^{-5} g/m².d, qui est composée d'un matériau céramique et/ou d'un verre à bas point de fusion,
- f) la réalisation de deux découpes (Dn, D'n) de manière à former un empilement découpé mettant à nu au moins les zones de connexion anodique et cathodique,
- g) la réalisation d'organes de contact anodique et cathodique.

- Selon d'autres caractéristiques du procédé conforme à l'invention, qui peuvent être prises isolément ou selon toute caractéristique techniquement compatible
- la réalisation des organes de contact anodique et cathodique comprend

- 5
 - le dépôt sur au moins la zone de connexion anodique et au moins la zone de connexion cathodique, de préférence sur au moins la surface de contact comprenant au moins la zone de connexion anodique et sur au moins la surface de contact comprenant au moins la zone de connexion cathodique, d'une première couche de connexion électrique de matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence ladite première couche étant formée de résine polymérique et/ou d'un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices,
- 10
 - optionnellement, lorsque ladite première couche est formée de résine polymérique et/ou d'un matériau obtenu par un procédé sol-gel chargé en particules électriquement conductrices, une étape de séchage suivie d'une étape de polymérisation de ladite résine polymérique et/ou dudit matériau obtenu par un procédé sol-gel,
- 15
 - le dépôt, sur la première couche, d'une deuxième couche de connexion électrique disposée sur la première couche de connexion électrique, ladite deuxième couche de connexion électrique étant de préférence une feuille métallique ou une encre métallique, sachant que dans ce dernier cas, ladite étape de séchage peut être effectuée alternativement après
- 20
 - le dépôt de ladite deuxième couche de connexion électrique.
 - on forme la feuille métallique par laminage, puis on rapporte cette feuille métallique ainsi formée sur la première couche de connexion électrique.
 - on forme la feuille métallique directement par électrodéposition, soit ex situ, soit in situ par rapport à la première couche de connexion métallique.
- 25
 - le procédé comprend après l'étape g), sur au moins les zones de connexion anodique et cathodique de la batterie, revêtue de la première et de la deuxième couche de connexion électrique, une étape h) de dépôt d'une encre conductrice.
 - le verre à bas point de fusion est choisi parmi $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ et PbO-SiO_2 .
- 30
 - la deuxième couche de recouvrement est déposée par PECVD, de préférence par HDPCVD ou par ICP CVD à basse température.
 - la deuxième couche de recouvrement comprend des oxydes et/ou des nitrures et/ou du Ta_2O_5 et/ou des oxynitrures et/ou du Si_3N_4 et/ou SiO_2 et/ou SiON et/ou du Silicium amorphe et/ou du SiC .
- 35
 - on revêt les moyens d'étanchéité après avoir mis en place le support de connexion électrique au voisinage de la première face frontale de l'empilement élémentaire.

- on revêt au moins une partie des moyens d'étanchéité avant de mettre en place le support de connexion électrique au voisinage de la première face frontale de l'empilement élémentaire.
 - on revêt la couche primaire de recouvrement étanche avant de mettre le support de connexion électrique au voisinage de la première face frontale de l'empilement élémentaire, puis on revêt la couche additionnelle de recouvrement étanche (45) après avoir mis ledit support de connexion électrique au voisinage de ladite première face frontale.
 - on prévoit en outre
 - l'approvisionnement d'un cadre (105) destiné à former une pluralité de supports (5),
 - la mise en place dudit cadre au voisinage de la première face frontale d'une pluralité d'empilements élémentaires, ces empilements étant agencés selon plusieurs lignes et/ou plusieurs rangées,
 - la réalisation d'au moins une découpe, en particulier de plusieurs découpes selon la direction longitudinale et/ou la direction latérale de ces empilements, de façon à former une pluralité de dispositifs électrochimiques.
- 20 L'invention a enfin pour objet un dispositif consommateur d'énergie comprenant un corps et une batterie ci-dessus, apte à alimenter en énergie électrique ce dispositif consommateur, dans lequel le support de connexion électrique de la batterie se trouve fixé sur ce corps.
- 25 On notera tout d'abord qu'il est du mérite de la demanderesse, d'avoir identifié certains inconvénients de l'art antérieur en termes d'étanchéité. En particulier, la demanderesse a constaté que l'interface entre le système d'encapsulation et les organes de contact constitue une zone cruciale. En substance, cette zone forme une entrée préférée pour différents composants susceptibles de nuire au bon fonctionnement des électrodes, en
- 30 particulier des molécules d'eau. Or, dans l'art antérieur, l'interface mentionnée ci-dessus est insatisfaisante en termes d'étanchéité, en ce qu'elle ne forme pas une barrière suffisante vis-à-vis des composants précités.
- Au contraire, conformément à l'invention, la présence de la couche de recouvrement étanche permet de remédier aux inconvénients de l'art antérieur. En effet, cette couche de
- 35 recouvrement définit une barrière particulièrement efficace vis-à-vis des composants nocifs

évoqués ci-dessus. Par ailleurs, cette couche de recouvrement possède avantageusement une épaisseur relativement substantielle. De la sorte, cela permet d'éviter les phénomènes de rupture mécanique, auxquels sont par exemple sujets les dépôts réalisés par ALD. L'invention permet par conséquent d'obtenir une encapsulation rigide et étanche,
5 empêchant notamment le passage de la vapeur d'eau au niveau de l'interface entre le système d'encapsulation et les organes de contact.

De façon tout particulièrement avantageuse la batterie conforme à l'invention inclut, dans sa deuxième couche de connexion électrique, une feuille métallique. Au sens de l'invention, une telle feuille métallique présente avantageusement une structure de type « auto
10 porteuse », ou « free standing » en langue anglaise. En d'autres termes, elle est alors réalisée « ex situ », puis rapportée au voisinage de la première couche ci-dessus. Cette feuille métallique peut être obtenue, par exemple par laminage ; dans ce cas, cette feuille laminée peut avoir subi un recuit final d'adoucissement, partiel ou total.

La feuille métallique, utilisée dans l'invention, peut également être obtenue par d'autres
15 procédés, notamment par dépôt électrochimique ou électrodéposition. Dans ce cas, elle peut être typiquement réalisée « ex situ » comme ci-dessus. Par ailleurs, à titre de variante, elle peut également être réalisée « in situ » c'est-à-dire directement sur la première couche ci-dessus.

Dans tous les cas, une fois réalisée, cette feuille métallique présente une épaisseur
20 contrôlée.

On notera que la couche comprenant du cuivre métallique obtenu à partir d'une encre chargée en nanoparticules, qui est décrite dans WO 2019/215 410 discuté ci-dessus, n'est en aucun cas une feuille métallique au sens de l'invention. En effet, la couche de ce document antérieur ne répond à aucun des critères ci-dessus.

De façon typique, l'épaisseur de cette feuille métallique est comprise entre 5 et 200
25 micromètres. Par ailleurs, de manière avantageuse, cette feuille métallique est parfaitement dense et conductrice électrique. À titre d'exemples non limitatifs, on peut choisir de réaliser cette feuille métallique parmi les matériaux suivants : nickel, acier inoxydable, cuivre, molybdène, tungstène, vanadium, tantale, titane, aluminium, chrome ainsi que les alliages
30 les comprenant.

L'utilisation d'une telle feuille métallique, combinée avec la couche de revêtement permet de renforcer les effets techniques ci-dessus, en particulier en termes d'étanchéité. On notera à cet égard qu'une telle feuille métallique présente une étanchéité nettement

meilleure que celle apportée par dépôt de nanoparticules métalliques. En effet, les films obtenus par frittage contiennent davantage de défauts ponctuels, ce qui les rend moins hermétique.

5 Par ailleurs, les surfaces des nanoparticules métalliques sont souvent recouvertes d'une fine couche d'oxyde, qui est de nature à limiter leur conductivité électrique. Au contraire, l'utilisation d'une feuille métallique permet d'améliorer l'étanchéité à l'air ainsi que la conductivité électrique.

10 De plus, l'utilisation d'une feuille métallique permet de bénéficier d'un choix important de matériaux. Cela permet de garantir une composition chimique qui soit stable au plan électrochimique, au contact respectivement des anodes et des cathodes. Au contraire, dans l'art antérieur, le choix de matériaux disponibles, de manière à former des nanoparticules, se révèle relativement limité.

15 L'étape de séchage mentionnée dans les revendications annexées permet notamment d'assurer l'adhésion de la feuille métallique sur au moins la zone de connexion anodique et/ou au moins la zone de connexion cathodique, de préférence sur au moins la surface de contact comprenant au moins la zone de connexion anodique et/ou sur au moins la surface
20 de contact comprenant au moins la zone de connexion cathodique.

Figures

Les figures jointes montrent de manière schématique des batteries multicouches encapsulées selon différents modes de réalisation de l'invention. Elles correspondent à des
25 coupes transversales perpendiculaires à l'épaisseur des couches.

La figure 1 montre une batterie comprenant une seule batterie élémentaire ; le système d'encapsulation comprend trois couches différentes.

La figure 2 montre une batterie comprenant un empilement de quatre batteries élémentaires ; le système d'encapsulation comprend trois couches différentes.

30 La figure 3 montre une batterie comprenant un empilement de quatre batteries élémentaires ; le système d'encapsulation comprend trois successions de deux couches différentes.

Les figures 4A et 4B sont des vues en perspective, montrant des empilements alternés de feuilles anodique et cathodique, intervenant dans deux variantes d'un procédé de fabrication d'une batterie conforme à l'invention.

5 La figure 5 est une vue en coupe longitudinale, illustrant la batterie de la figure 1 incluant en outre un support conducteur.

La figure 6 est une vue en coupe longitudinale, illustrant une variante de réalisation de la figure 5.

La figure 7 est une vue de dessus, illustrant un cadre permettant la réalisation simultanée de plusieurs batteries selon la figure 5 ou 6.

10 La figure 8 est une vue de face, analogue à la figure 5, illustrant une étape de réalisation de la batterie qui est représentée sur cette figure 5.

La figure 9 est une vue de dessus, illustrant des découpes réalisées sur le cadre de la figure 7, de manière à obtenir une pluralité de batteries.

15 La figure 10 est une vue de face, illustrant l'intégration de la batterie de la figure 5 sur un dispositif consommateur d'énergie.

La figure 11 est une vue de face, analogue à la figure 10, illustrant une variante de réalisation de cette figure 10, en particulier en ce qui concerne la structure du support conducteur.

20 La figure 12 est une vue en perspective, illustrant de manière éclatée les différents composants du support conducteur de la figure 11.

Description de l'invention

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

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

30 Nous décrivons ici l'encapsulation qui représente un aspect essentiel de l'invention.

Après la réalisation de l'empilement des couches qui constituent la batterie et l'étape de traitement thermique et/ou mécanique de ce dernier permettant la consolidation de l'empilement (ce traitement pouvant être un traitement de thermocompression, comprenant l'application simultanée d'une pression et d'une température élevée), on encapsule cet empilement en déposant un système d'encapsulation pour assurer la protection de la cellule de la batterie vis-à-vis de l'atmosphère. Le système d'encapsulation doit être stable chimiquement, résister à une température élevée et être imperméable à l'atmosphère pour jouer sa fonction de couche barrière.

L'empilement peut être recouvert d'un système d'encapsulation comprenant :

- 10 - optionnellement une première couche de recouvrement dense et isolante, de préférence choisie parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines epoxy, les acrylates, les polymères fluorés, le silicone, le polyamide, la silice sol-gel, la silice organique et/ou un mélange de ceux-ci, déposée sur l'empilement de feuilles anodique et cathodique; et
- 15 - optionnellement une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de couches atomiques sur l'empilement de feuilles anodique et cathodique ou sur ladite première couche de recouvrement ; et
- 20 - de manière essentielle, au moins une troisième couche de recouvrement étanche, de préférence ayant une perméance à la vapeur d'eau (WVTR) inférieure à 10^{-5} g/m².d, cette troisième couche de recouvrement étant composée d'un matériau céramique et/ou d'un verre à bas point de fusion, de préférence d'un verre dont le point de fusion est inférieur à 600°C, déposée à la périphérie externe de l'empilement de feuilles anodique et cathodique ou de la première couche de recouvrement,
- 25

étant entendu que cette séquence d'au moins une deuxième couche de recouvrement et d'au moins une troisième couche de recouvrement peut être répétée z fois avec $z \geq 1$ et déposée à la périphérie externe d'au moins la troisième couche de recouvrement, et que la dernière couche du système d'encapsulation est une couche de recouvrement étanche, de préférence ayant une perméance à la vapeur d'eau (WVTR) inférieure à 10^{-5} g/m².d qui est

30 composée d'un matériau céramique et/ou d'un verre à bas point de fusion.

Cette séquence peut être répétée z fois avec $z \geq 1$. Elle présente un effet barrière, qui est d'autant plus important que la valeur de z est élevée.

La mesure de la perméance à la vapeur d'eau peut se faire à l'aide d'une méthode qui fait l'objet du US 7,624,621 et qui est également décrite dans la publication « *Structural properties of ultraviolet cured polysilazane gas barrier layers on polymer substrates* » par A. Mortier et al., parue dans la revue Thin Solid Films 6+550 (2014) 85-89.

- 5 Typiquement, la première couche de recouvrement, qui est optionnelle, est sélectionnée dans le groupe formé par : les silicones (déposés par exemple par imprégnation ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à partir d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO)), les résines epoxy, le polyimide, le polyamide, le poly-para-xylylène (appelé aussi poly(p-xylylène), mais plus connu sous le terme parylène), et/ou un mélange de ceux-
10 ci. Lorsqu'une première couche de recouvrement est déposée, elle permet de protéger les éléments sensibles de la batterie de son environnement. L'épaisseur de ladite première couche de recouvrement est, de préférence, comprise entre 0,5 μm et 3 μm .

- Cette première couche de recouvrement est utile surtout lorsque les couches d'électrolytes et d'électrodes de la batterie présentent des porosités : elle agit comme une couche de
15 planarisation, qui présente également un effet de barrière. A titre d'exemple, cette première couche est capable de tapisser la surface des microporosités débouchantes sur la surface de la couche, pour en fermer l'accès.

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

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

La deuxième couche de recouvrement, qui est également optionnelle, est composée d'une matière électriquement isolante, de préférence inorganique. Elle est déposée par dépôt de couches atomiques (en anglais « Atomic Layer Deposition », ALD), par PECVD, par

HDPCVD (en anglais « High Density Plasma Chemical Vapor Deposition ») ou par ICPCVD (Inductively Coupled Plasma Chemical Vapour Deposition en anglais), de manière à obtenir un recouvrement conforme de l'ensemble des surfaces accessibles de l'empilement préalablement recouvert de la première couche de recouvrement. Les couches déposées

5 par ALD sont très fragiles mécaniquement et nécessitent une surface d'appui rigide pour assurer leur rôle protecteur. Le dépôt d'une couche fragile sur une surface souple conduirait à la formation de fissures, engendrant une perte d'intégrité de cette couche de protection. Par ailleurs, la croissance de la couche déposée par ALD est influencée par la nature du substrat. Une couche déposée par ALD sur un substrat présentant des zones de natures

10 chimiques différentes aura une croissance inhomogène, pouvant engendrer une perte d'intégrité de cette couche de protection. Pour cette raison il est préférable que cette deuxième couche optionnelle, si elle est présente, prenne appui sur ladite première couche optionnelle, ce qui assure un substrat de croissance chimiquement homogène.

Les techniques de dépôt par ALD sont particulièrement bien adaptées pour recouvrir des

15 surfaces présentant une forte rugosité de manière totalement étanche et conforme. Elles permettent de réaliser des couches conformales, exemptes de défauts, tels que des trous (couches dits « pinhole free », i.e. exempts de trous) et représentent de très bonnes barrières. Leur coefficient WVTR est extrêmement faible. Le coefficient WVTR (Water Vapor Transmission Rate) permet d'évaluer la perméance à la vapeur d'eau du système

20 d'encapsulation. Plus le coefficient WVTR est faible plus le système d'encapsulation est étanche. L'épaisseur de cette deuxième couche est avantageusement choisie en fonction du niveau d'étanchéité aux gaz souhaité, i.e du coefficient WVTR souhaité et dépend de la technique de dépôt utilisée, notamment parmi l'ALD, le PECVD, HDPCVD et le HDCVDICPCVD.

25 Ladite deuxième couche de recouvrement peut être en matériau céramique, en matériau vitreux ou en matériau vitrocéramique, par exemple sous forme d'oxyde, de type Al_2O_3 , de Ta_2O_5 , de nitrure, de phosphates, d'oxynitrure, ou de siloxane. Cette deuxième couche de recouvrement présente, de préférence, une épaisseur comprise 10 nm et 10 μm , de préférence entre 10 nm et 50 nm.

30 Cette deuxième couche de recouvrement déposée par ALD, par PECVD, par HDPCVD (en anglais « High Density Plasma Chemical Vapor Deposition ») ou par ICPCVD (Inductively Coupled Plasma Chemical Vapour Deposition en anglais) sur la première couche de recouvrement permet d'une part, d'assurer l'étanchéité de la structure, i.e. d'empêcher la migration de l'eau à l'intérieur de l'objet et d'autre part de protéger la première couche de

recouvrement, de préférence de parylène de type F, de l'atmosphère, notamment de l'air et de l'humidité, des expositions thermiques afin d'éviter sa dégradation. Cette deuxième couche de recouvrement améliore ainsi la durée de vie de la batterie encapsulée.

5 Ladite deuxième couche de recouvrement peut aussi être déposée directement sur l'empilement de feuilles anodiques et cathodique, c'est-à-dire dans un cas où ladite première couche de recouvrement n'a pas été déposée.

10 La troisième couche de recouvrement doit être étanche, ce qui signifie qu'elle présente de préférence une perméance à la vapeur d'eau (WVTR) inférieure à 10^{-5} g/m².d. Cette troisième couche de recouvrement est composée d'un matériau céramique et/ou d'un verre à bas point de fusion, de préférence d'un verre dont le point de fusion est inférieur à 600°C, déposée à la périphérie externe de l'empilement de feuilles anodique et cathodique ou de la première couche de recouvrement. Le matériau céramique et/ou verre employé dans cette troisième couche est, avantageusement choisi parmi :

- 15 - un verre à bas point de fusion (typiquement < 600°C), de préférence SiO₂-B₂O₃ ; Bi₂O₃-B₂O₃, ZnO-Bi₂O₃-B₂O₃, TeO₂-V₂O₅, PbO-SiO₂,
- des oxydes, des nitrures, des oxynitrures, du Si_xN_y, SiO₂, SiON du Silicium amorphe ou du SiC.

Ces verres peuvent être déposés par moulage ou par dip-coating.

20 Les matériaux céramiques sont avantageusement déposés par PECVD ou préférentiellement par HDPCVD ou par ICP CVD à basse température ; ces procédés permettent de déposer une couche ayant de bonnes propriétés d'étanchéité.

L'empilement ainsi enrobé est ensuite découpé par tout moyen approprié selon les lignes de coupes D'n et Dn de manière à mettre à nu les zones de connexions anodiques et cathodiques et à obtenir des batteries unitaires.

25 Des organes de contact (contacts électriques) sont ajoutés au niveau où les zones de connexions cathodiques, respectivement anodiques sont apparentes. Ces zones de contact sont, de préférence, disposées sur des côtés opposés de l'empilement de la batterie pour collecter le courant (collecteurs de courant latéraux). Les organes de contact sont disposés sur au moins la zone de connexion cathodique et sur au moins la zone de connexion anodique, de préférence sur la face de l'empilement enrobé et découpé comprenant au moins la zone de connexion cathodique et sur la face de l'empilement enrobé et découpé comprenant au moins la zone de connexion anodique.

30

De préférence, les organes de contact sont constitués, aux abords des zones de connexions cathodique et anodique, d'un empilement de couches comprenant successivement une première couche de connexion électrique comprenant un matériau chargé en particules électriquement conductrices, de préférence une résine polymérique et/ou un matériau obtenu par un procédé sol-gel, chargé en particules électriquement conductrices et encore plus préférentiellement une résine polymérique chargée en graphite, et une deuxième couche constituée d'une feuille métallique disposée sur la première couche.

La première couche de connexion électrique permet de fixer la deuxième couche de connexion électrique subséquente tout en procurant de la « souplesse » à la connectique sans rompre le contact électrique lorsque le circuit électrique est soumis à des contraintes thermiques et/ou vibratoires.

La deuxième couche de connexion électrique est avantageusement une feuille métallique. Cette deuxième couche de connexion électrique est utilisée pour protéger durablement de l'humidité les batteries. D'une manière générale, pour une épaisseur donnée de matériau, les métaux permettent de réaliser des films très étanches, plus étanches que ceux à base de céramiques et encore plus étanches que ceux à base de polymères qui sont généralement peu hermétiques au passage de molécules d'eau. Elle permet d'augmenter la durée de vie calendaire de la batterie en réduisant le WVTR au niveau des organes de contact.

De façon typique, chaque première couche est fixée sur les terminaisons, respectivement anodique ou cathodique, par collage. Dans cet esprit, on peut utiliser une couche de colle conductrice. En particulier, on pourra utiliser deux couches de colles conductrices, dont les propriétés sont mutuellement différentes. Ces couches sont « successives » à savoir que la première d'entre elles recouvre les terminaisons, alors que la seconde d'entre elles recouvre cette première couche. De manière avantageuse, ces deux colles conductrices peuvent présenter des propriétés physico-chimiques différentes, notamment des mouillabilités différentes.

De façon typique, la feuille métallique décrite ci-dessus est fixée sur la première couche par collage, plus précisément à l'aide d'une colle conductrice qui doit être stable électrochimiquement au contact des électrodes. Cette feuille métallique, collée à l'aide d'une colle conductrice, permet d'améliorer l'étanchéité des terminaisons et de réduire leur résistance électrique. Cet effet technique est notable, quel que soit le procédé de fabrication de cette feuille.

Avantageusement, une troisième couche de connexion électrique comprenant une encre conductrice peut être déposée sur la deuxième couche de connexion électrique ; elle sert à réduire le WVTR, ce qui augmente la durée de vie de la batterie.

5 Les organes de contact permettent de reprendre les connexions électriques alternativement positives et négatives sur chacune des extrémités. Ces organes de contact permettent de réaliser les connexions électriques en parallèle entre les différents éléments de batterie. Pour cela, seules les connexions cathodiques sortent sur une extrémité, et les connexions anodiques sont disponibles sur une autre extrémité.

10 Pour illustrer l'invention on décrit maintenant les figures 1 à 3 qui montrent de manière schématique des batteries multicouches encapsulées selon différents modes de réalisation de l'invention. Elles correspondent à des coupes transversales perpendiculaires à l'épaisseur des couches.

On a porté le repère orthogonal XYZ, pour lequel

- 15 - L'axe XX est un premier axe horizontal, c'est-à-dire qu'il est inclus dans le plan des différentes couches constitutives de l'empilement. Par ailleurs, cet axe XX est dénommé transversal, à savoir qu'il s'étend latéralement en référence à la feuille. En particulier, il est perpendiculaire au plan des organes de contact, qui vont être décrit ci-après.
- 20 - L'axe YY est un second axe horizontal, également inclus dans le plan des couches de l'empilement. Cet axe YY est dénommé sagittal, à savoir qu'il s'étend d'arrière en avant de la feuille. En particulier, il est parallèle au plan des organes de contact.
- Enfin l'axe ZZ s'étend verticalement, en étant perpendiculaire à chacun des axes ci-dessus. Il est également dénommé axe frontal.

25 La figure 1 montre une batterie I selon un premier mode de réalisation de l'invention. Cette batterie comprend une unique cellule élémentaire 1. Plus précisément, la cellule élémentaire 1 est formée par une couche d'anode 2, une couche d'électrolyte 3, et une couche de cathode 2'. Le système d'encapsulation 4 comprend trois couches différentes, disposées les unes sur les autres : une première couche 11, comme expliqué ci-dessus, puis une deuxième couche de recouvrement 12, comme expliqué ci-dessus, et enfin une
30 troisième couche de recouvrement 13, comme expliqué ci-dessus.

Ce système d'encapsulation recouvre ici quatre des six faces de la batterie (si l'on se la représente comme un parallélépipède rectangle). Chacune des deux faces non recouvertes par le système d'encapsulation, de préférence latéralement opposées, définit au moins une

zone de connexion électrique ; la première face non recouverte par le système d'encapsulation définissant une zone de connexion anodique, et ; la deuxième face non recouverte par le système d'encapsulation définissant une zone de connexion cathodique afin d'éviter tout risque de court-circuit.

- 5 Cette batterie comprend en outre des organes de contact, qui sont désignés dans leur ensemble par les références respectives 8 et 8'. Comme cela a été décrit ci-dessus, chaque organe de contact comprend une première couche de connexion électrique 5 ou 5', ainsi qu'une seconde couche de connexion électrique 6 ou 6'.

La figure 2 montre une batterie II selon un deuxième mode de réalisation de l'invention.

- 10 Cette batterie II comprend un empilement de quatre cellules élémentaires **1a, 1b, 1c, 1d**. Le système d'encapsulation **4** comprend trois couches différentes, comme cela a été expliqué en relation avec la figure 1. Les organes de contact 8 et 8' sont analogues à ceux décrits ci-dessus en relation à la figure 1.

La figure 3 montre une batterie III selon un troisième mode de réalisation de l'invention.

- 15 Cette batterie comprend un empilement de quatre cellules élémentaires comme cela a été décrit en relation avec la figure 2. Le système d'encapsulation **4** comprend trois successions de deux couches différentes, à savoir d'une deuxième couche de recouvrement **12**, comme expliquée ci-dessus, et d'une troisième couche de recouvrement **13** comme expliquée ci-dessus. Enfin les organes de contact 8 et 8' sont analogues à ceux décrits ci-dessus en relation à la figure 1.
- 20

- On notera que les batteries I, II et III des figures 1 à 3 doivent respecter les conditions d'étanchéité, qui est un critère essentiel de l'invention. À cet effet, les organes de contact 8 et 8' sont réalisés en un matériau conducteur, respectant ce critère d'étanchéité. Un tel matériau est par exemple un verre conducteur, notamment du type chargé d'une poudre métallique (par exemple chargé de particules (et de préférence de nanoparticules) de chrome, d'aluminium, de cuivre et d'autres métaux stables électrochimiquement au potentiel de fonctionnement de l'électrode).
- 25

- De façon avantageuse, comme cela est connu en soi, plusieurs empilements élémentaires, tels que celui ci-dessus, peuvent être réalisés simultanément. Cela permet d'accroître le rendement du procédé global de fabrication des batteries conformes à l'invention. En particulier, on peut prévoir de réaliser un empilement de grande dimension, qui est formé par une succession alternée de strates, ou feuilles, respectivement cathodiques et anodiques.
- 30

La structure physico-chimique de chaque feuille d'anode ou de cathode, qui est de type connue par exemple du brevet FR 3 091 036 au nom de la demanderesse, ne fait pas partie de l'invention et ne sera décrite que de manière succincte. Chaque feuille d'anode, respectivement de cathode, comprend une couche active d'anode, respectivement une
5 couche active de cathode. Chacune de ces couches actives peut être solide, i.e. de nature dense ou poreuse. Par ailleurs, afin d'éviter tout contact électrique entre deux feuilles adjacentes, une couche d'électrolyte ou un séparateur imprégné d'un électrolyte liquide est disposé sur au moins l'une de ces deux feuilles, au contact de la feuille en regard. La
10 couche d'électrolyte ou le séparateur imprégné d'un électrolyte liquide, non représenté sur les figures décrivant la présente invention, est intercalé entre deux feuilles de polarité opposée, i.e. entre la feuille d'anode et la feuille de cathode.

Ces strates sont échancrées, de manière à définir des zones dites vides qui vont permettre la séparation entre les différentes batteries finales. Dans le cadre de la présente invention,
15 on peut prévoir d'affecter différentes formes à ces zones vides. Comme l'a déjà proposé la Demanderesse dans le brevet FR 3 091 036, ces zones vides peuvent présenter une forme de H. La figure 3 annexée illustre l'empilement 1100 entre des feuilles, ou strates d'anode 1101, ainsi que des feuilles ou strates de cathode 1102. Comme le montre cette figure, des découpes sont ménagées dans ces différentes feuilles, de manière à réaliser lesdites zones
20 vides en forme de H, respectivement anodiques 1103 et cathodiques 1104.

À titre de variante, ces zones libres peuvent également présenter une forme de I. La figure 4 annexée illustre l'empilement 1200 entre des feuilles ou strates d'anode 1201, ainsi que des feuilles ou strates de cathode 1202. Comme le montre cette figure 4, des découpes sont ménagées dans ces différentes feuilles, de manière à réaliser lesdites zones vides en
25 forme de I, respectivement anodiques 1203 et cathodiques 1204.

De façon préférée, au terme de la fabrication des différents empilements élémentaires, chaque anode et chaque cathode d'une batterie donnée comprend un corps principal respectif, séparé d'un corps secondaire respectif par un espace libre de tout matériau d'électrode, d'électrolyte et/ou de substrat conducteur de courant. À titre de variante
30 supplémentaire, non représentée, on peut prévoir que les zones vides présentent des formes encore différentes d'un H ou d'un I, notamment une forme de U. Néanmoins, les formes en H ou en I sont préférées. Lesdites zones vides peuvent être remplies d'une résine pendant le procédé de fabrication.

Les figures 5 et suivantes illustrent des variantes avantageuses supplémentaires, dans lesquelles la batterie ci-dessus inclut en outre un support. Sur ces figures on a représenté de manière schématique l'empilement 1, les régions d'encapsulation frontale 40 et 41, ainsi que les organes de contact 8 et 8'. Le support précité 50, qui est globalement plan, possède typiquement une épaisseur inférieure à 300 μm , de préférence inférieure à 100 μm . Ce support est avantageusement réalisé en un matériau conducteur électrique, typiquement matériau métallique, en particulier aluminium, cuivre, acier inoxydable pouvant être revêtu afin d'améliorer leur propriété de soudabilité par une fine couche d'or, de nickel et d'étain. On note respectivement 51 la face dite avant du support, qui est tournée vers l'empilement 9, ainsi que 52 la face arrière opposée.

Ce support est ajouré, à savoir qu'il comprend des espaces 53 et 54 délimitant une semelle centrale 55 ainsi que deux bandes latérales opposées 56 et 57. Les différentes régions 55, 56 et 57 de ce support sont, par conséquent, mutuellement isolées sur le plan électrique. En particulier, comme on le verra dans ce qui suit, les bandes latérales 56 et 57 forment des régions mutuellement isolées électriquement, qui sont susceptibles d'être connectées avec des organes de contact appartenant à la batterie. Dans l'exemple illustré l'isolation électrique est réalisée en ménageant des espaces vides 53 et 54 qui, comme on le verra dans ce qui suit, sont remplis par un matériau de rigidification. À titre de variante on peut prévoir que ces espaces sont remplis au moyen d'un matériau non conducteur, par exemple des polymères, des céramiques, des verres.

Dans l'exemple illustré, le support et l'empilement sont mutuellement solidarisés par une couche 60. Cette dernière est typiquement formée par l'intermédiaire d'une colle non conductrice, notamment de type epoxy ou acrylates. À titre de variante, on peut prévoir de solidariser mutuellement le support et l'empilement par l'intermédiaire d'une soudure, non représentée. L'épaisseur de cette couche 60 est typiquement comprise entre 5 μm et 100 μm , notamment voisine de 50 μm . Selon le plan principal du support 50, cette couche recouvre au moins partiellement les espaces 53 et 54 ci-dessus, de façon à isoler mutuellement les organes de contact anodique et cathodique comme on le détaillera ci-après. Par ailleurs, des plots 30 et 31 d'une colle conductrice permettent de fixer les organes de contact sur le support 5, tout en assurant la continuité électrique.

Selon une première possibilité, correspondant au mode de réalisation de la figure 5, le matériau constitutif des organes de contact 8 et 8' est susceptible d'assurer une fonction d'étanchéité selon le critère ci-dessus. À cet effet, ce matériau appartient typiquement à la

liste présentée ci-dessus, en référence à la description des trois premières figures. Dans ce cas, Il n'est pas nécessaire de prévoir une encapsulation supplémentaire. En effet, grâce à la présence de l'encapsulation et des organes de contact étanche, l'empilement élémentaire d'anodes et de cathodes est protégé vis-à-vis de l'entrée de gaz

5 potentiellement nocifs.

Selon une deuxième possibilité, correspondant au mode de réalisation de la figure 6, le matériau constitutif des organes de contact 8 et 8' n'est pas étanche, au sens de l'invention. Dans ce cas, la batterie comprend avantageusement une couche 45 dite d'encapsulation

10 supplémentaire, illustrée en traits pleins sur la figure 6. Cette couche supplémentaire permet de conférer l'étanchéité souhaitée à l'empilement, de sorte que ce dernier fait l'objet d'une « ré encapsulation ». De façon avantageuse le matériau de cette couche 45 répond à la même définition que la dernière couche du système d'encapsulation. Par conséquent, cette couche 45 possède avantageusement une perméance à la vapeur d'eau (WVTR)

15 inférieure à 10^{-5} g/m².d, tout en étant composée d'un matériau céramique et/ou d'un verre à bas point de fusion. Dans ce mode de réalisation, la couche « de recouvrement étanche » est par conséquent formée par la dernière couche du système d'encapsulation initiale, laquelle constitue une couche dite primaire de recouvrement étanche, ainsi que par la couche supplémentaire 45, laquelle constitue une couche dite additionnelle de

20 recouvrement étanche.

De manière à garantir le critère essentiel d'étanchéité, cette couche d'encapsulation additionnelle 45 recouvre tout d'abord les organes de contact 8 et 8'. Par ailleurs, elle s'étend dans l'espace intercalaire ménagé entre la couche d'encapsulation initiale 41 et la

25 face en regard du support 50. Enfin, elle s'étend également dans les espaces libres 53 et 54 du support. Sur la partie basse de cette figure 6 on a d'ailleurs porté trois autres fois la référence 45, sur ces zones spécifiques. Par conséquent, les composants nocifs en vue du bon fonctionnement de la batterie ne peuvent pas accéder à l'empilement élémentaire des anodes et des cathodes. En d'autres termes, l'invention permet d'éviter toute « porte

30 d'entrée » potentielle pour ces composants nocifs.

Selon une troisième possibilité non représentée, seul l'empilement élémentaire est placé dans un premier temps sur le support, avec interposition de la couche de colle non conductrice. Puis on recouvre les faces latérales de l'empilement, au moyen des organes

35 de contact. Dans cet esprit il est également possible de placer, sur son support, l'empilement élémentaire déjà pourvu de ces organes de contact, mais en revanche sans

son système d'encapsulation. Enfin on dépose le système d'encapsulation, en prenant soin de garantir l'étanchéité globale, comme décrit ci-dessus.

Enfin on peut prévoir que, selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la batterie est en outre équipée d'un système de rigidification. Ce dernier peut tout d'abord être appliqué à la batterie selon la figure 5, possédant des organes de contact étanche. Ce système de rigidification est alors affecté dans son ensemble de la référence 80. Dans ce cas, le matériau de rigidification recouvre la face supérieure de la batterie, ainsi que les organes de contacts latéraux. Ce matériau de rigidification remplit également, de façon avantageuse, l'espace intercalaire situé entre la couche 41 et le support 50, ainsi que les espaces libres 53 54 du support. Afin d'illustrer ce remplissage, on a porté plusieurs fois la référence 80, dans les différentes zones occupées par le matériau de rigidification.

De façon non représentée, le matériau de rigidification peut également être appliqué à la batterie de la figure 6, possédant des organes de contacts qui ne sont pas étanches. Dans ce cas, le matériau de rigidification recouvre le système d'encapsulation supplémentaire 45, au niveau de ses bords supérieurs et latéraux. Il est à noter que ce matériau de rigidification peut être intimement lié au matériau d'encapsulation 45, dans les espaces libres 53 54, ainsi que dans l'espace intercalaire entre la couche 41 et le support 50.

Ce système de rigidification 80 peut être réalisé en tout matériau, permettant d'assurer cette fonction de rigidité mécanique. Dans cette optique on choisira par exemple une résine pouvant consister en un polymère simple ou un polymère chargé avec des charges inorganiques. La matrice polymère peut être de la famille des epoxy, des acrylates, polymères fluorés par exemple, les charges pouvant consister en des particules, des flocons ou des fibres de verre.

De façon avantageuse, ce système de rigidification 80 peut assurer une fonction supplémentaire de barrière à l'égard de l'humidité. Dans cette optique on choisira par exemple un verre à bas point de fusion assurant ainsi résistance mécanique et une barrière supplémentaire à l'humidité. Ce verre pouvant être par exemple de la famille des $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, PbO-SiO_2 .

De façon typique le système de rigidification 80 présente une épaisseur bien supérieure à celle du système d'encapsulation. En référence à la figure 5 on note E80 la plus petite épaisseur de ce système de rigidification, au niveau du recouvrement de la face avant de

l'empilement. De façon avantageuse, cette épaisseur E80 est comprise entre 20 et 250µm, typiquement voisine de 100µm. La présence d'un système supplémentaire de rigidification apporte des avantages complémentaires. Ce système de rigidification assure ainsi une fonction de protection mécanique et chimique, éventuellement associé à une fonction de barrière supplémentaire aux gaz.

L'intégration de la batterie conforme à l'invention sur le support 50, comme décrit ci-dessus, peut être réalisée en plaçant de façon individuelle chaque empilement élémentaire sur son support. Néanmoins, de façon avantageuse, on préfère fabriquer de façon simultanée une pluralité de batteries, intégrant chacune un tel support.

Dans cet esprit, un tel procédé de fabrication simultanée est illustré aux figures 7 à 9. Afin de mettre en œuvre ce procédé, on utilise avantageusement un cadre support 105, qui est destinée à former une pluralité de supports 50. Ce cadre 104, qui est montrée à grande échelle sur la figure 7, possède une bordure périphérique 150, ainsi qu'une pluralité d'ébauches 151, dont chacune permet la fabrication d'une batterie respective. Dans l'exemple illustré on retrouve douze ébauches, mutuellement identiques, réparties selon trois lignes et quatre colonnes. À titre de variante, on peut prévoir d'utiliser un cadre possédant un nombre différent de telles ébauches.

Chaque ébauche comprend une plage centrale 155, destinée à former la semelle 55, ainsi que deux blocs latéraux 156 et 157 destinés à former respectivement les bandes 56 et 57. La plage et les blocs sont mutuellement séparés par des fentes 153 et 154, qui sont destinés à former les espaces 53 et 54. Les différentes ébauches sont immobilisées, à la fois les unes par rapport aux autres, ainsi que par rapport à la bordure périphérique, au moyen de différentes tringles respectivement horizontales 158 et verticales 159.

Dans ce mode de réalisation, chaque ébauche 151 reçoit une batterie déjà encapsulée qui est donc conforme à la représentation de la figure 1. En termes de procédés de fabrication, on dépose sur chaque plage 155 une dose 106 de colle non conductrice, destinée à former la couche 6, ainsi que des doses 130 et 131 de colle conductrice, destinées à former les plots 30 et 31. Puis on met en contact l'empilement encapsulé avec le support, de manière à former la couche de colle 60 ainsi que les plots 30 et 31, permettant de fixer mutuellement cet empilement par rapport à ce support.

Enfin, comme illustré sur la figure 9, on réalise une découpe du cadre 150, sur lequel ont été disposés les différents constituants de la pluralité de batteries. Les différentes lignes de découpe sont matérialisées en traits pointillés, en étant affectées des références D pour les coupes selon la dimension longitudinale des batteries et des références D' pour les coupes selon leur dimension latérale. On notera que, selon les deux dimensions du cadre, certaines zones R et R' sont destinées à être mises au rebut.

À titre de variante non représentée, on peut prévoir que le dispositif électrochimique conforme à l'invention comporte un ou plusieurs composants électroniques supplémentaires. Un tel composant peut par exemple être de type LDO (ce qui signifie en anglais « Low Dropout Regulator », à savoir un régulateur à faible chute de tension). De façon typique, on peut envisager de réaliser un mini circuit assurant une fonction électronique complexe. Dans cet esprit, on peut utiliser un module RTC (ce qui signifie en anglais « Real Time Clock », à savoir une fonction d'horloge), ou bien un module de récupération d'énergie (en langue anglaise « Energy Harvesting »). Dans ce mode de réalisation, le ou les composants électroniques sont avantageusement recouverts par le même système d'encapsulation, que celui protégeant l'empilement élémentaire.

En service, de façon classique, de l'énergie électrique est stockée au niveau de l'empilement élémentaire. Cette énergie est transmise aux régions conductrices 55 et 56 du support 50, par l'intermédiaire des organes de contact, ainsi que par les plots de colle conductrice 30 et 31. Étant donné que ces régions conductrices sont mutuellement isolées, tout risque de court-circuit est évité. Cette énergie électrique est ensuite dirigée, à partir des régions 56 et 57, vers un dispositif de consommation d'énergie de tout type approprié.

Sur la figure 10, ce dispositif de consommation d'énergie est représenté de manière schématique, en étant affecté de la référence 1000. Il comprend un corps 1002, sur lequel repose la face inférieure du support. La fixation mutuelle entre ce corps 1002 et le support 50 est réalisée par tous moyens appropriés. On notera que, sur cette figure 10, le dispositif 1000 intègre la batterie de la figure 5, dont les organes de contact sont étanches. À titre de variante non représentée, on peut combiner également la batterie de la figure 6 avec le dispositif de consommation d'énergie 1000. Dans ce cas, comme expliqué ci-dessus, il convient de s'assurer que le matériau d'encapsulation complémentaire 45 garantit une parfaite étanchéité vis-à-vis de l'empilement élémentaire des anodes et des cathodes. On se rapportera à ce sujet à la description qui a été faite ci-dessus, en particulier en ce qui concerne les différents emplacements du numéro de référence 45 sur cette figure 6.

Le dispositif 1000 comprend en outre un élément consommateur d'énergie 1004, ainsi que des lignes de connexion 1006 1007 reliant électriquement les régions 56 57 du support 50 avec cet élément 1004. La commande peut être assurée par un composant de la batterie
5 proprement dite, et/ou par un composant non représenté appartenant au dispositif 1000. À titre d'exemples non limitatifs, un tel dispositif de consommation d'énergie peut être un circuit électronique de type amplificateur, un circuit électronique de type horloge (tel qu'un composant RTC, Real Time Clock), un circuit électronique de type mémoire volatile, un circuit électronique de type mémoire vive statique (SRAM, Static Random Access Memory),
10 un circuit électronique de type microprocesseur, un circuit électronique de type chien de garde (watchdog timer), un composant de type afficheur à cristaux liquides, un composant de type LED (Light Emitting Diode), un circuit électronique de type régulateur de tension (tel qu'un circuit régulateur de tension à chute faible, abrégé LDO, Low-dropout regulator), un composant électronique de type CPU (Central Processing Unit).

15

On va maintenant décrire, en référence aux figures 11 et 12, une variante de réalisation dans laquelle le support conducteur 750 est multicouche, par opposition au support 50 ci-dessus, de type monocouche. Par ailleurs, ce support 750 est de type plein, par opposition notamment à la grille métallique ci-dessus qui est de type ajouré. Comme le montre cette
20 figure 11, le support 750 est formé de couches, réalisées par exemple en un matériau polymère. Ces couches s'étendent les unes au-dessous des autres, leur plan principal étant sensiblement parallèle au plan des couches formant l'empilement 1 ci-dessus. La structure de ce support est par conséquent à rapprocher de celle d'un circuit imprimé (en langue anglaise « Printed Circuit Board » ou PCB).

25 On retrouve, de haut en bas sur ces figures 11 et 12, une couche 756 sur laquelle va être déposé l'empilement de la batterie. Cette couche 756, qui est principalement formée par un matériau polymère, tel que de la résine époxy, est munie de deux inserts 757. Ces derniers, qui sont réalisés en un matériau conducteur, notamment métallique, sont destinés à coopérer avec les contacts respectivement anodique et cathodique de la batterie. On notera
30 que ces inserts 757 sont mutuellement isolés, grâce à la résine époxy de la couche 756.

Immédiatement au-dessous de la couche 756, on retrouve une couche 758, également réalisée en un matériau polymère comme une résine époxy. Cette couche 758 est pourvue de 2 inserts 759, réalisés en matériau conducteur, qui sont mis en contact électrique avec

les premiers inserts 757. Comme pour la couche 756, ces inserts 759 sont mutuellement isolés.

On retrouve ensuite une couche médiane 760, qui est sensiblement différente de celles 756 et 758 décrites ci-dessus. En effet, cette couche 760 est formée d'un matériau conducteur, typiquement analogue à celui constitutif des inserts 757 et 759 ci-dessus. Cette couche est équipée de deux inserts annulaires 761, qui sont réalisés en un matériau isolant, notamment une résine époxy comme ci-dessus. Ces inserts 761 reçoivent, dans leur partie centrale creuse, des disques 762 en matériau conducteur, qui sont placés au contact des inserts conducteurs adjacents 759. On notera que ces disques conducteurs 762 sont mutuellement isolés, par l'intermédiaire des anneaux 761.

Enfin on retrouve des couches 764 et 766, inférieures sur les figures 11 et 12, qui sont respectivement identiques aux couches 758 et 756 ci-dessus. La couche 764 est équipée de 2 inserts 765, en contact avec les disques 762, alors que la couche inférieure 766 est munie de 2 inserts 767, en contact avec les inserts ci-dessus 765. Les différents inserts conducteurs 757, 759, 762, 765 et 767 définissent des chemins conducteurs notés 753 754, qui permettent de relier électriquement les faces frontales opposées du support 705. Ces chemins sont mutuellement isolés, soit par les couches 756, 758, 764 et 766, soit par les disques 761.

Dans ce mode de réalisation, le système de rigidification peut être différent de celui 80 du premier mode de réalisation. On peut en particulier prévoir de déposer un film protecteur 780, moyennant une étape de lamination. Un tel film, qui présente des propriétés barrières, est par exemple réalisé en polyéthylène téréphtalate (PET) intégrant des multicouches inorganiques ; un tel produit, susceptible de convenir à cette application, est disponible dans le commerce auprès de la société 3M sous la référence Ultra Barrier Film 510 ou Ultra Barrier Solar Films 510-F. Un tel système de rigidification, utilisant des films obtenus par lamination, peut cependant trouver d'autres applications, outre celles de la figure 11.

La figure 11 illustre également l'intégration, sur un dispositif consommateur d'énergie 1000, du support 705, de l'empilement 702, des plots conducteurs 730 et 740, de l'encapsulation 707 et du film 708. Comme dans le premier mode de réalisation, l'énergie produite au niveau de l'empilement 702 est transmise, par les organes de contact 730 et 740, au niveau des inserts supérieurs 757. Puis cette énergie est transmise, le long des chemins de connexion 753 754 décrit ci-dessus, vers le dispositif de consommation d'énergie 1000.

Dans sa structure la plus générale, le support multicouche peut être formé uniquement de deux couches distinctes, l'une au-dessous de l'autre. Ces couches définissent des chemins conducteurs, analogues à ceux 753 754 décrits ci-dessus. Ce mode de réalisation particulier, illustré en référence à la figure 11, présente des avantages spécifiques. En effet, le support multicouche tel que celui 750 possède une épaisseur très faible, avantageusement inférieure à 100 µm. Ce support bénéficie en outre d'une tenue en flexion particulièrement satisfaisante, en vue de son intégration sur un circuit électronique souple.

L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits et représentés.

À titre de première variante, non illustrée, on peut prévoir que chaque substrat collecteur de courant est perforé, i.e. présente au moins une ouverture traversante. De manière avantageuse, la dimension transversale de chaque perforation (ou ouverture) est comprise entre 0,02 mm et 1 mm. Par ailleurs le taux de vide de chaque substrat perforé est compris entre 10% et 30%. Cela signifie que, pour une surface donnée de ce substrat, entre 10% et 30% de cette surface est occupé par les perforations.

La fonction technique de ces perforations ou ouvertures est la suivante : la première couche déposée sur l'une des deux faces du substrat va se coller, à l'intérieur des ouvertures, contre la première couche déposée sur l'autre des deux faces du substrat. Cela améliore la qualité des dépôts, en particulier l'adhérence des couches situées au contact du substrat. En effet, pendant les opérations de séchage et frittage, les couches précitées subissent un léger rétreint, à savoir une légère diminution de leur dimension longitudinale et latérale, alors que les dimensions du substrat sont sensiblement invariables. Cela tend à créer des contraintes de cisaillement au niveau de l'interface entre le substrat et chaque couche, ce qui nuit ainsi à la qualité de l'adhérence ; cette contrainte augmente avec l'épaisseur des couches.

Dans ces conditions, le fait de prévoir un substrat perforé améliore significativement la qualité de cette adhérence. En substance, les couches situées sur les faces opposées de ce substrat ont tendance à venir se souder mutuellement à l'intérieur des différentes perforations. Cela permet d'accroître l'épaisseur de dépôt des couches, quand bien même ces dernières ne contiennent plus de liants organiques après recuit. Cette variante permet en outre d'augmenter la puissance de la batterie. Elle trouve tout particulièrement son application aux électrodes de l'ultra haute puissance, de type mesoporeuses épaisses.

Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté à la fabrication de batteries entièrement solides, i.e. de batteries dont les électrodes et l'électrolyte sont solides et ne comprennent pas de phase liquide, même imprégnées dans la phase solide.

5 Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté à la fabrication de batteries considérées comme quasi-solides comprenant au moins un séparateur imprégné d'un électrolyte.

Ledit séparateur est, de préférence, une couche inorganique poreuse présentant :

- 10 - une porosité, de préférence, une porosité mésoporeuse, supérieure à 30%, de préférence comprise entre 35% et 50%, et encore plus préférentiellement entre 40 % et 50 %,
- des pores de diamètre moyen D_{50} inférieur à 50 nm.

Le séparateur est souvent compris comme étant intercalé entre les électrodes. Dans le présent exemple de réalisation, il s'agit d'un filtre céramique ou vitrocéramique déposé sur au moins une des électrodes, et fritté pour réaliser l'assemblage solide des batteries. Le fait qu'un liquide soit nano comprimé à l'intérieur de ce séparateur confère des propriétés de quasi solide à la batterie finale.

20 L'épaisseur du séparateur est avantageusement inférieure à 10 μm , et préférentiellement compris entre 3 μm et 16 μm , de préférence entre 3 μm et 6 μm , plus préférentiellement entre 2,5 μm et 4,5 μm , de manière à réduire l'épaisseur finale de la batterie sans amoindrir ses propriétés. Les pores du séparateur sont imprégnés par un électrolyte, de préférence, par une phase porteuse d'ions de lithium telle que des électrolytes liquides ou un liquide ionique contenant des sels de lithium. Le liquide « nanoconfiné » ou « nanopiégé » dans les porosités, et en particulier dans les mésoporosités, ne peut plus ressortir. Il est lié par un phénomène appelé ici « d'absorption dans la structure mésoporeuse » (qui ne semble pas avoir été décrit dans la littérature dans le contexte des batteries à ions de lithium) et il ne peut plus sortir même lorsque la cellule est mise sous vide. Une telle batterie est alors considérée comme quasi-solide.

30 Le procédé selon l'invention, et le système d'encapsulation, peut notamment être appliqué à tout type de batterie en couches minces, notamment à tout type de batterie à ions de lithium.

Ces batteries à ions de lithium peuvent être des batteries à ions de lithium multicouches tout solide, des batteries à ions de lithium multicouches quasi-solide et peuvent notamment être des microbatteries à ions de lithium multicouches tout solide. D'une

manière plus générale, ces batteries à ions de lithium peuvent notamment utiliser des couches d'anode, des couches d'électrolyte et des couches de cathodes comme telles décrites dans le document WO 2013/064777 dans le cadre d'une microbatterie, à savoir des couches d'anode faites à partir d'un ou plusieurs des matériaux décrites dans la
5 revendication 13 de ce document, des couches de cathodes faites à partir d'un ou plusieurs des matériaux décrites dans la revendication 14 de ce document, et des couches d'électrolytes faites à partir d'un ou plusieurs des matériaux décrites dans la revendication 15 de ce document .

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

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

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