

**PROCEDE DE FABRICATION DE COUCHES DENSES, UTILISABLES COMME
ELECTRODES ET/OU ELECTROLYTES POUR BATTERIES A IONS DE LITHIUM, ET
MICROBATTERIES A IONS DE LITHIUM AINSI OBTENUES**

5 Domaine technique de l'invention

La présente invention se rapporte à la fabrication de couches denses, utilisables dans des dispositifs électrochimiques, notamment comme couche d'électrodes ou électrolytes. Ces couches peuvent être utilisées notamment dans des batteries multi-couches, telles que des microbatteries à ions de lithium. Elles sont fabriquées à partir de nanoparticules
10 inorganiques, qui peuvent éventuellement avoir reçues une fonctionnalisation avec une couche de revêtement organique, qui peut être polymérique.

L'invention concerne également un nouveau procédé de fabrication de ces couches denses à partir de nanoparticules. Elle concerne également les couches obtenues par ce procédé, et les microbatteries multi-couches intégrant au moins une couche obtenue par
15 ce procédé.

L'invention concerne également un nouveau procédé de fabrication de batteries à ion de lithium, dans lequel on dépose au moins une couche dense d'électrode à l'aide du nouveau procédé de fabrication de couches denses, et dans lequel on dépose également une couche poreuse.

20

Etat de la technique

Les batteries à ions de lithium présentent la meilleure densité d'énergie parmi les différentes technologies électrochimiques de stockage d'énergie électrique proposées. Il existe différentes architectures et compositions chimiques d'électrodes permettant de
25 réaliser des batteries à ions de lithium. Les procédés de fabrication des batteries à ions de lithium sont présentés dans de nombreux articles et brevets, et 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.

Il existe un besoin croissant en microbatteries, i.e. en batteries rechargeables de très
30 faible taille, capables d'être intégrées sur des cartes électroniques ; ces circuits électroniques peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, par exemple dans des cartes pour sécuriser des transactions, dans des étiquettes électroniques, dans des dispositifs médicaux implantables, dans divers systèmes micromécaniques.

Selon l'état de la technique, les électrodes des batteries à ions de lithium peuvent être
35 fabriquées à l'aide de techniques de revêtement (notamment : enduction au rouleau (en anglais « roll coating »), enduction à la racle (en anglais « doctor blade »), coulage en

bande (en anglais « tape casting »), enduction à travers une filière en forme de fente (en anglais « slot-die »)). Avec ces procédés, les matériaux actifs servant à réaliser les électrodes sont sous forme de poudres dont la taille moyenne des particules se situe entre 5 et 15 μm de diamètre. Ces particules sont intégrées dans une encre qui est

5 constituée de ces particules et déposée à la surface d'un substrat.

Ces techniques permettent de réaliser des couches d'une épaisseur comprise entre environ 50 μm et environ 400 μm . En fonction de l'épaisseur des couches, de leur porosité et de la taille des particules actives, la puissance et l'énergie de la batterie peuvent être modulées. Pour réaliser des microbatteries on souhaiterait avoir une

10 épaisseur plus faible.

Les encres (ou pâtes) déposées pour former les électrodes contiennent des particules de matériaux actifs, mais également des liants (organiques), de la poudre de carbone permettant d'assurer le contact électrique entre les particules, et des solvants qui sont évaporés lors de l'étape de séchage des électrodes. Pour améliorer la qualité des

15 contacts électriques entre les particules et pour compacter les couches déposées, une étape de calandrage est réalisée sur les électrodes. Après cette étape de compression, les particules actives des électrodes occupent environ 60 % du volume du dépôt, ce qui signifie qu'il reste généralement 40 % de porosités entre les particules.

Le contact entre chacune des particules est essentiellement ponctuel et la structure de

20 l'électrode est poreuse. Les porosités sont remplies par un électrolyte, qui peut être liquide (solvant aprotique dans lequel un sel de lithium est dissous) ou sous forme de gel plus ou moins polymérisé imprégné d'un sel de lithium. L'épaisseur des électrodes de batteries à ions de lithium étant généralement comprise entre 50 μm et 400 μm , le transport des ions de lithium dans l'épaisseur de l'électrode s'effectue via les porosités qui

25 sont remplies d'électrolyte (contenant des sels de lithium). En fonction de la quantité et de la taille des porosités, la vitesse de diffusion du lithium dans l'épaisseur de l'électrode varie.

Pour assurer le bon fonctionnement de la batterie, les ions de lithium doivent diffuser à la fois dans l'épaisseur de la particule et dans l'épaisseur de l'électrode. La diffusion au sein

30 de la particule de matériau actif est plus lente que dans l'électrolyte par lequel l'électrode poreuse est imprégnée : cet électrolyte est liquide ou gélifié. La diffusion lente au sein des particules d'électrode contribue à la résistance série de la batterie. Aussi, pour atteindre une bonne puissance de la batterie, la taille des particules doit être réduite ; dans les batteries à ions de lithium standard elle se situe typiquement entre 5 μm et 15 μm .

35 D'autre part, en fonction de l'épaisseur des couches, de la taille et densité de particules actives contenues dans l'encre, la puissance et l'énergie de la batterie peuvent être

- modulées. L'augmentation de la densité d'énergie se fait nécessairement au détriment de la densité de puissance. Les cellules batterie de forte puissance doivent utiliser des électrodes et séparateurs de faible épaisseur et forte porosité, alors que l'accroissement de la densité d'énergie demande au contraire d'accroître ces mêmes épaisseurs et de
- 5 réduire le taux de porosité. L'article "*Optimization of Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of a Reaction-Zone Model*" par John Newman, paru dans J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No.1 en janvier 1995, démontre les effets respectifs des épaisseurs des électrodes et de leur porosité sur leur régime de décharge (puissance) et densité d'énergie.
- 10 Cependant l'augmentation de la porosité dans les électrodes tend à détériorer la densité d'énergie de la batterie : pour accroître la densité d'énergie des électrodes, il est nécessaire de réduire la porosité. Dans les batteries à ions de lithium actuelles, ce sont essentiellement les porosités remplies d'électrolyte situés entre les particules actives qui permettent d'assurer la diffusion des ions de lithium dans l'électrode. En l'absence de
- 15 porosités remplies d'électrolyte, le transport des ions lithium d'une particule à l'autre se fait uniquement au niveau des contacts entre les particules, ce contact étant sensiblement ponctuel. Ainsi, la résistance au transport des ions de lithium est telle que la batterie ne peut pas fonctionner.
- En outre, pour fonctionner convenablement, les porosités des électrodes doivent être
- 20 remplies d'électrolyte. Ce remplissage n'est possible que si ces porosités sont ouvertes. De plus, en fonction de la taille des porosités et de leur tortuosité, l'imprégnation de l'électrode avec l'électrolyte peut devenir très difficile, voire impossible. Lorsque le taux de porosité, imprégné d'électrolyte, diminue, la résistance électrique de la couche diminue et sa résistance ionique augmente. Lorsque la porosité descend en dessous de 30% voire
- 25 20%, la résistance ionique augmente fortement car certaines porosités sont alors susceptibles de se refermer, ce qui empêche le mouillage de l'électrode par l'électrolyte.
- Par conséquent, dès lors que l'on cherche à réaliser des films d'électrodes sans porosités pour augmenter la densité d'énergie, il convient de limiter l'épaisseur de ces films à moins de 50 μm , et de préférence à moins de 25 μm , afin de permettre la diffusion rapide des
- 30 ions lithium dans le solide, sans perte de puissance.
- Pour réaliser des films denses, la principale voie utilisée consiste à déposer par un procédé sous vide un film de matériau d'électrode à insertion de lithium. Cette technique permet d'obtenir des films denses, sans porosités, ni liants, et ayant par conséquent d'excellentes densités d'énergie, et une bonne tenue en température.

L'absence de porosités permet d'assurer le transport des ions lithium par diffusion à travers le film, sans avoir recours à l'utilisation d'électrolytes organiques à base de polymères ou de solvant contenant des sels de lithium.

De tels films totalement inorganiques confèrent d'excellentes performances en vieillissement, sécurité et tenue en température.

Le dépôt par PVD (dépôt physique par phase vapeur, Physical Vapor Deposition) est la technologie la plus utilisée actuellement pour la fabrication des microbatteries en couches minces. En effet, ces produits nécessitent des films exempts de porosités et d'autres défauts ponctuels pour garantir une faible résistivité électrique, et la bonne conduction ionique nécessaires au bon fonctionnement des dispositifs électrochimiques.

La vitesse de dépôt obtenue avec de telles technologies est de l'ordre de 0,1 μm à 1 μm par heure. Les techniques de dépôt PVD permettent d'obtenir des films de très bonne qualité, ne contenant quasiment pas de défauts ponctuels, et permettent de réaliser des dépôts à des températures relativement faibles. Cependant, du fait de la différence de vitesse d'évaporation entre les différents éléments, il est difficile de déposer des composées complexes avec de telles techniques, et de maîtriser la stœchiométrie de la couche. Cette technique est parfaitement adaptée à la réalisation de couches minces de composition chimique simple, mais dès que l'on cherche à augmenter l'épaisseur de dépôt le temps de dépôt devient trop important pour envisager une utilisation industrielle dans le domaine des produits à bas coût.

De plus, les techniques de dépôt sous vide utilisées pour réaliser de tels films sont très coûteuses et difficiles à mettre en œuvre industriellement sur de larges surfaces, avec une productivité élevée.

Les autres technologies actuellement disponibles pour réaliser des films céramiques denses, comprennent des modes de réalisation basés sur la densification de dépôts compacts de particules ou bien l'obtention de film par des techniques de type sol-gel. Les techniques sol-gel consistent à déposer sur la surface d'un substrat un réseau polymérique obtenu après des étapes d'hydrolyse, polymérisation et condensation. La transition sol-gel apparaît durant l'évaporation du solvant qui accélère les processus réactionnels en surface. Cette technique permet de réaliser des dépôts compacts de très faible épaisseur. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ces épaisseurs sont alors trop faibles pour permettre un stockage d'énergie raisonnable dans les applications de batteries.

Pour accroître l'épaisseur du dépôt sans induire le risque d'apparition de fissures ou craquelures, il convient de procéder par étapes successives. Cela diminue cependant la

productivité industrielle de cette technique, dès lors que l'on cherche à augmenter l'épaisseur des couches.

Il est également possible de réaliser des films céramiques d'électrodes et/ou d'électrolyte pour batteries par frittage de poudre. Pour cela, une pâte contenant des particules
5 céramiques et des liants organiques est mise sous forme de film pour obtenir une bande précurseur appelée couramment « green-sheet ».

Cette bande précurseur est ensuite calcinée pour éliminer la matière organique et frittée à haute température afin d'obtenir une plaque de matériau céramique.

Dans ce cas, les films métalliques servant à la collecte du courant sur ces électrodes sont
10 également déposées par des techniques d'encrage. Les poudres métalliques seront également frittées en même temps que le « green-sheet ». En effet, pendant l'étape de frittage, les porosités entre les particules de matériau céramique seront comblées, ce qui conduira à un retrait de la bande.

Le fait de fritter les collecteurs de courant avec les films céramiques permet
15 d'accommoder les variations dimensionnelles des films céramiques et collecteurs métalliques et d'éviter l'apparition de fissures.

Ces procédés fonctionnent à très haute température. Or, les matériaux de batteries sont le plus souvent sensibles à la température et se détériorent rapidement lorsqu'ils subissent de tels traitements thermiques.

20 Afin de réduire cette température de frittage, l'utilisation de nanoparticules a été proposée. Il s'agit dans ce cas de réaliser des dépôts compacts de nanoparticules non-agglomérées. Ces dépôts peuvent être facilement frittés à des températures relativement basses. Cette faible température permet d'envisager la réalisation des frittages directement sur des substrats métalliques.

25 Cependant, on observe que ces dépôts, lorsqu'ils sont réalisés sur des substrats métalliques, sont propices, en fonction de l'épaisseur du dépôt, de sa compacité, de la taille des particules, à l'apparition de fissures pendant les étapes de séchage et/ou frittage.

Les techniques de dépôt électrophorétique de nanoparticules ont été utilisées pour
30 accroître la compacité des dépôts et faciliter ainsi un frittage à basse température avec moins de fissures ; cela est décrit dans plusieurs demandes de brevets, par exemple WO 2013/064 773, WO 2013/064 776, WO 2013/064 777 et WO 2013/064 779 (Fabien Gaben). La coalescence thermique se fait à une température d'autant plus basse que la taille des nanoparticules est faible, et en pratique de préférence inférieure à 100 nm.

35 La présente invention cherche à remédier au moins en partie aux inconvénients de l'art antérieur évoqués ci-dessus.

Plus précisément, le problème que la présente invention cherche à résoudre est de fournir un procédé de fabrication de couches céramiques denses, directement sur un substrat métallique et qui soit simple, sûr, rapide, facile à mettre en œuvre, peu coûteux.

La présente invention vise également à réaliser des couches solides (céramiques)
5 denses, utilisables dans des microbatteries à ions de lithium, ne contenant pas ou très peu de défauts et de porosité.

La présente invention vise également à proposer des électrodes denses et des électrolytes denses ayant une conductivité ionique élevée, une structure mécanique stable, une bonne stabilité thermique et une durée de vie importante.

10 Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de fabrication d'un dispositif électronique, électrique ou électrotechnique tel qu'une microbatterie, un condensateur, un supercondensateur, une cellule photovoltaïque comprenant une électrode dense ou un électrolyte dense selon l'invention.

Objet de l'invention

15 Selon l'invention le problème est résolu par un procédé de fabrication d'une couche dense, comprenant les étapes de :

- approvisionnement d'un substrat et d'une suspension de nanoparticules non agglomérées d'un matériau P,
- dépôt d'une couche, sur ledit substrat, à partir de la suspension de nanoparticules
20 primaires d'un matériau P ;
- séchage de la couche ainsi obtenue,
- densification de la couche séchée par compression mécanique et/ou traitement thermique,

sachant que l'étape de séchage et l'étape de densification peuvent être faites au
25 moins partiellement en même temps, ou lors d'une rampe de température.

Ledit procédé, qui forme un premier objet de la présente invention, est caractérisé en ce que la suspension de nanoparticules non agglomérées de matériau P comprend des nanoparticules de matériau P présentant une distribution en taille particulière, permettant d'obtenir après dépôt une densité supérieure à 75%. Ladite taille est caractérisée par sa
30 valeur de D_{50} .

Cette distribution en taille particulière peut être obtenue soit :

- de manière continue : Dans ce cas, le rapport écart-type/taille moyenne des nanoparticules de matériau P doit être supérieur à 0,6 , et la taille moyenne des nanoparticules primaires de matériau P inférieure ou égale à 50 nm ; soit
35
- de manière discontinue : dans ce cas la distribution en taille des nanoparticules de matériau P comprend des nanoparticules d'une première taille D_1 comprise entre

50 nm et 20 nm, et des nanoparticules d'une deuxième taille D2 au moins cinq fois inférieure à celle de D1. De manière très avantageuse, les particules de taille D1 représentent entre 50 et 75% de la masse totale de nanoparticules.

Ladite suspension de nanoparticules non agglomérées de matériau P peut être obtenue
5 en utilisant une suspension de nanoparticules de taille D1 monodisperse, et/ou ladite suspension de nanoparticules de taille D2 peut être obtenue en utilisant une suspension monodisperse.

Selon l'invention, le dépôt de la couche solide et céramique dense est effectué par voie électrophorétique, par le procédé d'enduction par trempage, par le procédé d'impression
10 par jet d'encre, par enduction au rouleau, par enduction à travers une filière en forme de fente, par enduction au rideau, ou par raclage.

Après dépôt, la couche séchée présente une densité supérieure à 75 %, grâce à la distribution en taille particulière des nanoparticules qui la constituent. Cette densité peut être augmentée encore par une étape de densification de la couche séchée, par
15 compression mécanique et/ou par un traitement thermique.

Un deuxième objet de l'invention est une couche dense susceptible d'être obtenue par le procédé selon le premier objet. Elle peut notamment être choisie parmi une anode, une cathode et/ou un électrolyte pour une batterie à ions de lithium.

Un troisième objet de l'invention est une couche dense dans un dispositif électrochimique,
20 électronique, électrique ou électrotechnique, tel qu'une batterie (et de préférence une batterie à ions de lithium), un condensateur, un supercondensateur, une capacité, une résistance, une inductance, un transistor, ladite couche dense étant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention. Ladite couche dense peut notamment être une couche d'anode, une couche de cathode et/ou une couche d'électrolyte.

25 Un quatrième objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une couche dense dans une batterie à ions de lithium, ledit procédé ayant les caractéristiques du procédé de fabrication d'une couche dense énoncé ci-dessus, dont tous les modes de réalisation peuvent être mis en œuvre pour la fabrication d'une couche dense dans une batterie à ions de lithium.

30 Un dernier objet de l'invention est un dispositif électrochimique, et notamment une microbatterie, et en particulier une microbatterie à ions de lithium, comprenant au moins une couche dense selon le deuxième objet de l'invention.

Dans un mode de réalisation, ladite microbatterie à ions de lithium comprend une anode et une cathode qui sont des couches denses selon l'invention. Cette anode et/ou cette
35 cathode peuvent présenter une épaisseur comprise entre environ 1 μm et environ 50 μm .

Dans une première variante, sa couche d'électrolyte peut également être une couche dense selon l'invention. Dans une deuxième variante, ladite microbatterie comprend un électrolyte liquide infiltré dans un séparateur poreux qui sépare ladite anode et ladite cathode. Cette couche d'électrolyte ou ce séparateur présente avantageusement une

5 épaisseur comprise entre environ 1 μm et environ 20 μm , et de préférence entre environ 3 μm et environ 10 μm .

Dans un autre mode de réalisation, c'est seulement sa couche d'électrolyte qui est une couche dense selon l'invention.

10 Description détaillée

1. Définitions

Dans le cadre du présent document, la taille d'une particule est définie par sa plus grande dimension. Par « nanoparticule », on entend toute particule ou objet de taille nanométrique présentant au moins une de ses dimensions inférieure ou égale à 100 nm.

15 Cette taille D est exprimée ici en tant que taille D_{50} .

Le terme « nanoparticule » est utilisé ici pour désigner les particules primaires, par opposition aux particules formées par l'aggrégation ou l'agglomération de plusieurs particules primaires. De tels agglomérats peuvent être réduits en nanoparticules (au sens où nous l'entendons ici) par une opération de désagglomération, par exemple par broyage

20 ou traitement ultrasonique.

La densité d'une couche est ici exprimée en valeur relative (par exemple en pourcent), qui est obtenue par la comparaison entre la densité réelle de la couche (désignée ici comme d_{couche}) et la densité théorique du matériau massif qui la constitue (désignée ici comme $d_{\text{théorique}}$). Ainsi, la porosité de la couche, exprimée en pourcent, est déterminée de la

25 manière suivante : $\text{Porosité [\%]} = [(d_{\text{théorique}} - d_{\text{couche}})/d_{\text{théorique}}] \times 100$.

Dans le cadre du présent document, un matériau ou une couche isolante électroniquement, de préférence une couche isolante électroniquement et conductrice ionique est un matériau ou une couche dont la résistivité électrique (résistance au passage des électrons) est supérieure à $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Par « liquide ionique » on entend tout

30 sel liquide, apte à transporter de l'électricité, se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C . Certains de ces sels restent liquides à température ambiante et ne se solidifient pas, même à très basse température. De tels sels sont appelés « liquides ioniques à température ambiante ».

Par matériaux « mésoporeux », on entend tout solide qui présente au sein de sa structure des pores dites « mésopores » possédant une taille intermédiaire entre celle des micropores (largeur inférieure à 2 nm) et celle des macropores (largeur supérieure à 50

35

nm), à savoir une taille comprise entre 2 nm et 50 nm. Cette terminologie correspond à celle adoptée par IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), qui fait référence pour l'homme du métier. On n'utilise donc ici pas le terme « nanopore », même si les mésopores telles que définies ci-dessus présentent des dimensions nanométriques
5 au sens de la définition des nanoparticules, sachant les pores de taille inférieure à celle des mésopores sont appelées par l'homme du métier des « micropores ».

Une présentation des concepts de porosité (et de la terminologie qui vient d'être exposée ci-dessus) est donnée dans l'article « *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux* » par F. Rouquerol et al., parue dans la collection « *Techniques de l'Ingénieur* », traité Analyse
10 et Caractérisation, fascicule P 1050 ; cet article décrit également les techniques de caractérisation de la porosité, notamment la méthode BET.

Au sens de la présente invention, on entend par « couche mésoporeuse » une couche qui présente des mésopores. Comme cela sera expliqué ci-dessous, dans ces couches, les mésopores contribuent de manière significative au volume poreux total ; cet état de fait
15 est traduit par l'expression « Couche mésoporeuse de porosité mésoporeuse supérieure à X % en volume » utilisée dans la description ci-dessous où X % est de préférence supérieur à 25 %, préférentiellement supérieur à 30 % et encore plus préférentiellement compris entre 30 et 50 % du volume total de la couche.

Le terme « agrégat » signifie, selon les définitions de l'IUPAC un assemblage faiblement
20 lié de particules primaires. En l'occurrence, ces particules primaires sont des nanoparticules présentant un diamètre qui peut être déterminé par microscopie électronique à transmission. Un agrégat de nanoparticules primaires agrégées peut normalement être détruit (i.e. réduit à des nanoparticules primaires) en suspension dans une phase liquide sous l'effet d'ultrasons, selon une technique connue de l'homme du
25 métier.

Le terme « agglomérat » signifie, selon les définitions de l'IUPAC un assemblage fortement lié de particules primaires ou d'agrégats.

Au sens de la présente invention le terme « couche d'électrolyte » se rapporte à la couche au sein d'un dispositif électrochimique, ce dispositif étant capable de fonctionner selon sa
30 destination. La couche d'électrolyte est un conducteur ionique, mais elle est isolante électroniquement. A titre d'exemple, dans le cas où ledit dispositif électrochimique est une batterie secondaire aux ions de lithium le terme « couche d'électrolyte » désigne, soit la couche d'électrolyte dense au sein de laquelle se déplacent des cations de lithium, soit une « couche inorganique poreuse » imprégnée d'une phase porteuse d'ions de lithium.
35 Ladite couche inorganique poreuse dans un dispositif électrochimique est ici aussi appelée « séparateur », selon la terminologie utilisée par l'homme du métier.

2. Description détaillée

Selon l'invention, le problème est résolu par un procédé de dépôt d'une couche à partir d'une suspension de nanoparticules, dans laquelle la taille des nanoparticules présente une distribution granulométrique d'un type particulier.

- 5 Selon un des aspects essentiels de l'invention on utilise une suspension de nanoparticules qui représente une distribution en taille de nanoparticules particulière, de manière à accroître de manière significative la densité du dépôt de nanoparticules avant frittage.

Obtenir un dépôt le plus compact possible avant frittage permettra de réduire le rétreint et
10 le risque de fissuration. Afin d'obtenir le dépôt le plus compact possible, il est non seulement nécessaire de parfaitement contrôler la distribution en taille des nanoparticules mais également d'avoir un dépôt le plus compact possible de ces nanoparticules, sans agglomération.

Pour obtenir de tels dépôts compacts, on peut soit utiliser des techniques de dépôt
15 électrophorétiques de suspensions diluées, ou bien des techniques de déposition de suspensions concentrées, non agglomérées de ces nanoparticules polydisperses, par encrage, dip-coating, curtain coating, doctor blade, slot-die etc. L'obtention de telles suspensions concentrées nécessite l'utilisation de stabilisants, qui sont des ligands organiques (par exemple de type PVP), afin d'éviter les phénomènes d'agglomération
20 entre nanoparticules. Ces ligands seront éliminés au début du traitement thermique de frittage : typiquement, une rampe thermique intermédiaire est réalisée afin d'éliminer tous ces composés organiques avant frittage.

La viscosité de la suspension utilisée pour le dépôt dépend essentiellement de la nature de la phase liquide (solvant), de la taille des particules et de leur concentration (exprimée par
25 l'extrait sec). La viscosité de la suspension, ainsi que les paramètres du procédé de dépôt (notamment la vitesse de défilement ou la vitesse de passage dans le liquide) déterminent l'épaisseur du dépôt. En fonction de ces paramètres propres à la technique de dépôt, la viscosité généralement utilisée pour le dip coating, le curtain coating ou le slot die peut varier largement et se situe entre environ 20 cP et environ 2000 cP, mesurée à 20 °C.

30 Une suspension colloïdale destinée à réaliser un dépôt est appelée souvent une « encre », quelle que soit sa viscosité.

Une fois ces composés organiques éliminés, les nanoparticules vont entrer en contact et commencer le processus de consolidation. Les surfaces des nanoparticules vont se souder au niveau des points de contact ; ce phénomène est connu sous le terme de
35 « necking » (formation de cols). Au cours du frittage, ces points de contact devenus zones de soudure vont croître par diffusion, jusqu'à remplir les espaces vides laissés par la

porosité initiale du dépôt. C'est bien le comblement de ces vides qui est à l'origine du retrait.

Aussi, pour obtenir un taux de porosité finale inférieur à 15%, de préférence inférieur à 10%, sur les dépôts épais réalisés sur des substrats métalliques et sans fissures, il est
5 nécessaire de maximiser la compacité du dépôt de nanoparticules de départ, tout en conservant l'effet nanométrique qui permet de réduire les températures de consolidation et les maintenir compatibles avec l'utilisation de substrats métalliques.

Selon l'invention, on utilise des suspensions colloïdales de nanoparticules dont la taille moyenne des nanoparticules n'excède pas 100 nm. Ces nanoparticules présentent par
10 ailleurs une distribution en taille assez étalée. Lorsque cette distribution en taille suit une distribution approximativement gaussienne, alors le rapport (σ/R_{moy}) de l'écart-type sur le rayon moyen des nanoparticules doit être supérieur à 0,6.

Pour accroître cette compacité du dépôt initial avant frittage, il est également possible d'utiliser un mélange de deux populations en tailles de nanoparticules. Dans ce cas, le
15 diamètre moyen de la distribution la plus grande ne devra pas excéder 100 nm, et de préférence ne pas excéder 50 nm. Cette première population de nanoparticules les plus grosses pourra avoir une distribution en taille plus resserrée et avec un rapport σ/R_{moy} inférieur à 0,6. Cette population de « grosses » nanoparticules devra représenter entre 50 % et 75 % de l'extrait sec du dépôt (exprimé en pourcentage
20 massique par rapport à la masse totale de nanoparticules dans le dépôt). La deuxième population de nanoparticules représentera par conséquent entre 50 % et 25 % de l'extrait sec du dépôt (exprimé en pourcentage massique par rapport à la masse totale de nanoparticules dans le dépôt). Le diamètre moyen des particules de cette deuxième population devra être au moins 5 fois plus petit de celui de la population de nanoparticules
25 les plus grosses. Comme pour les plus grosses nanoparticules, la distribution en taille de cette seconde population pourra être plus resserrée et avec potentiellement un rapport σ/R_{moy} inférieur à 0,6. On préfère que le diamètre moyen de la deuxième population soit au moins un quinzième de celui de la population des nanoparticules les plus grosses, et de préférence au moins un douzième ; cela facilite la densification de la couche après
30 son dépôt.

Dans tous les cas, les deux populations ne devront pas présenter d'agglomération dans l'encre réalisée. Aussi, ces nanoparticules peuvent être avantageusement synthétisées en présence de ligands ou de stabilisants organiques de manière à éviter l'aggrégation, voire l'agglomération des nanoparticules.

35 La préparation de suspensions colloïdales par nanobroyage humide permet d'obtenir des distributions en tailles assez élargies. Cependant, en fonction de la nature du matériau

broyée, de sa « fragilité » du taux de réduction appliqué, les nanoparticules primaires peuvent être endommagées ou amorphisées.

Les matériaux utilisés dans la fabrication des batteries à ions de lithium sont particulièrement sensibles, la moindre modification de leur état cristallin ou de leur
5 composition chimique se traduit par des performances électrochimiques dégradées. Aussi, pour ce type d'application, il est préférable d'utiliser des nanoparticules préparées en suspension directement par précipitation, selon des procédés de type solvothermal ou hydrothermal, à la taille de nanoparticules primaire voulue.

Ces procédés de synthèse de nanoparticules par précipitation permettent d'obtenir des
10 nanoparticules primaires de taille homogène avec une distribution de taille réduite, de bonne cristallinité et pureté. Il est également possible d'obtenir avec ces procédés des tailles de particules très petites, pouvant être inférieures à 10 nm, et dans un état non agrégé. Pour cela, il convient d'ajouter un ligand directement dans le réacteur de synthèse de manière à éviter la formation d'agglomérats, d'agrégats pendant la synthèse.
15 A titre d'exemple le PVP peut être utilisé pour assurer cette fonction.

Comme la distribution en taille des nanoparticules, non agglomérées, obtenues par précipitation est assez resserrée, il convient de privilégier une stratégie d'élaboration de suspension colloïdale mixant deux distributions en taille en suivant les règles décrites précédemment afin de maximiser la compacité du dépôt avant frittage. Cela permettra
20 après frittage de réaliser des dépôts relativement épais, directement sur des substrats métalliques avec peu ou pas de risques de fissuration pendant le traitement thermique de frittage qui lui sera maintenu à une température relativement faible du fait de la faible taille des nanoparticules utilisées.

Cette suspension de nanoparticules bimodale est ensuite utilisée pour déposer les
25 couches compactes, qui seront ensuite densifiées par un traitement thermique à basse température et utilisable notamment comme électrodes ou électrolyte dans des dispositifs électrochimiques comme par exemple les batteries à ions de lithium. On peut utiliser différents procédés pour déposer ces couches, et notamment l'électrophorèse, un procédé d'impression choisi de préférence parmi l'impression par jet d'encre (appelé en
30 anglais « ink-jet ») et l'impression flexographique, et un procédé d'enduction choisi de préférence parmi le raclage (appelé en anglais « doctor blade »), l'enduction au rouleau (appelé « roll coating » en anglais), l'enduction au rideau (appelé « curtain coating » en anglais), l'enduction par trempage (appelé en anglais « dip-coating »), l'enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente (appelé « slot die » en anglais). Ce sont
35 des procédés simples, sûrs, faciles à mettre en œuvre, à industrialiser, et qui permettent d'obtenir une couche dense finale homogène. L'électrophorèse permet de déposer une

couche uniforme sur de larges surfaces avec une vitesse de dépôt élevée. Les techniques d'enduction, notamment par trempage, au rouleau, au rideau ou par raclage, permettent de simplifier la gestion des bains par rapport à l'électrophorèse, car la composition du bain reste constante lors du dépôt par enduction. Le dépôt par impression par jet d'encre

5 permet de faire des dépôts localisés.

Des électrodes et des électrolytes denses en couche épaisse et réalisées en une seule étape peuvent être obtenus par les procédés précités à partir de suspension de nanoparticules bimodales ou polydispersées.

Le procédé selon l'invention permet de fabriquer des couches denses présentant une
10 densité d'au moins 90 % de la densité théorique, de préférence au moins 95 % de la densité théorique, et encore plus préférentiellement au moins 96 % de la densité théorique, et de manière optimale au moins 97 % de la densité théorique, sachant que le reste est constituée d'une porosité résiduelle, qui est constituée de pores fermés.

On décrit maintenant à titre d'exemple non limitatif la réalisation d'une électrode dense
15 selon l'invention ; lors de cette description on approfondit certains détails du procédé selon l'invention.

Nature du collecteur de courant

D'une manière générale, le substrat servant de collecteur de courant au sein des batteries employant des électrodes denses selon l'invention est métallique, par exemple une feuille
20 métallique. Il doit être sélectionné de manière à supporter la température d'un éventuel traitement thermique ou thermomécanique qui sera appliqué à la couche déposée sur ce substrat, et cette température dépendra de la nature chimique de ladite couche. Le substrat est de préférence choisi parmi des feuillards en titane, molybdène, chrome, tungstène, en cuivre, en nickel ou en acier inoxydable ou tout alliage contenant au moins
25 un des éléments précédents.

D'une manière générale, la feuille métallique peut être revêtue d'une couche de métal noble, notamment choisi parmi l'or, le platine, le palladium, le titane, le molybdène, le tungstène, le chrome ou des alliages contenant majoritairement au moins un ou plusieurs
30 de ces métaux, ou d'une couche de matériau conducteur de type ITO (qui a l'avantage d'agir également comme barrière de diffusion).

Dans cet exemple, nous utiliserons une feuille d'acier inoxydable de type 316L de 10 microns d'épaisseur.

Dépôt d'une couche d'électrode dense par trempage (dip-coating)

D'une manière générale, cette couche d'électrode peut être déposée soit sur une surface métallique du collecteur de courant, soit sur une autre couche inorganique, dense ou poreuse, par exemple sur une couche d'électrolyte dense ou sur un séparateur poreux.

- 5 On peut déposer des nanoparticules bimodales par le procédé d'enduction par trempage, et ce, quel que soit la nature chimique des nanoparticules employées ; bien évidemment, les autres techniques de dépôt indiquées ci-dessus peuvent également être utilisées.

Par exemple, pour réaliser un dépôt céramique dense de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, nous pouvons réaliser une encre composée de nanoparticules de deux tailles différentes, dans le cas d'une
10 anode en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, on synthétise des nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ d'environ 5 nm de diamètre par voie glycothermale (voir l'article « *Impact of the Synthesis Parameters on the microstructure of nano-structured LTO prepared by glycothermal routes and ^7Li NMR structural investigations* », M. Odziomek, F. Chaput et al., paru dans J Sol-Gel Sci Technol 89, 225–233 (2019)). A cette synthèse on ajoute des ligands afin de limiter
15 l'agglomération des nanoparticules. On associe ces nanoparticules de 5 nm de diamètres à des nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenue par synthèse hydrothermale avec des tailles de particules de 30 nm.

Ces nanoparticules sont mélangées, désagglomérées par ultrasons, avec 70% en masse de particules de 30 nm et 30% en masse de nanoparticules de 5 nm dans une encre avec
20 15% d'extrait sec global, dans l'éthanol et contenant du PVP comme stabilisant. Chaque passe de trempage ne produit qu'une couche d'épaisseur assez limitée ; la couche humide doit être séchée. Afin d'obtenir une couche d'une épaisseur finale désirée, l'étape de dépôt par trempage suivie de l'étape de séchage de la couche peut être répétée autant que nécessaire.

- 25 Bien que cette succession d'étapes d'enduction par trempage / séchage soit chronophage, le procédé de dépôt par dip-coating est un procédé simple, sûr, facile à mettre en œuvre, à industrialiser et permettant d'obtenir une couche finale homogène et compacte.

30 Traitement et propriétés des couches déposées

D'une manière générale, les couches déposées par trempage doivent être séchées. Une fois séchées on réalise un traitement thermique en deux étapes. Dans un premier temps le dépôt est maintenu pendant 10 minutes à 400°C afin de calciner tous les composés organiques qu'il contient. Puis la température de traitement est montée à 550°C et
35 maintenu pendant une heure à cette température afin d'obtenir la consolidation du dépôt.

La sélection des matériaux des nanoparticules dépend bien entendu de la fonction des couches ainsi déposée dans le dispositif électrochimique, électrique ou électronique visé. D'une manière générale, les nanoparticules utilisées dans la présente invention sont inorganiques et non métalliques, sachant qu'elles peuvent être enrobées d'une couche
 5 organique de fonctionnalisation (particules de type « cœur – écorce ») ; cela sera décrit ci-dessous. Ces particules enrobées d'une couche organique sont comprises ici dans l'appellation « particules inorganiques ».

Si la couche selon l'invention doit fonctionner comme la cathode d'une batterie, surtout
 10 d'une batterie à ions de lithium, elle peut être réalisée par exemple à partir d'un matériau P qui est un matériau de cathode choisi parmi :

- les oxydes LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 < x < 0,15$, 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 tels que Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, et
 15 où $0 < x < 0,1$, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ avec $\text{M} = \text{Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg}$ ou un mélange de ces composés et où $0 < x < 0,4$, LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 \leq x < 0,15$, $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ avec $x+y+z = 10$;
- les phosphates LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; les
 20 phosphates de formule $\text{LiMM}'\text{PO}_4$, avec M et M' ($\text{M} \neq \text{M}'$) sélectionnés parmi Fe, Mn, Ni, Co, V ;
- toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants : V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , les oxysulfures de titane (TiO_yS_z avec $z=2-y$ et $0,3 \leq y \leq 1$), les oxysulfures de tungstène (WO_yS_z avec $0,6 < y < 3$ et $0,1 < z < 2$), CuS , CuS_2 , de préférence
 25 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $0 < x \leq 2$, $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ avec $0 < x \leq 1,7$, Li_xTiS_2 avec $0 < x \leq 1$, les oxysulfures de titane et de lithium $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ avec $z = 2-y$, $0,3 \leq y \leq 1$, $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$, Li_xCuS , Li_xCuS_2 .

Si la couche selon l'invention doit fonctionner comme l'anode d'une batterie, surtout d'une batterie à ions de lithium, elle peut être réalisée par exemple à partir d'un matériau P qui
 30 est un matériau d'anode choisi parmi :

- les nanotubes de carbone, le graphène, le graphite ;
- le phosphate de fer lithié (de formule typique LiFePO_4) ;
- les oxynitrures mixtes de silicium et étain (de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ avec
 35 $a > 0$, $b > 0$, $a+b \leq 2$, $0 < y \leq 4$, $0 < z \leq 3$) (appelés aussi SiTON), et en particulier le $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$; ainsi que les oxynitrures-carbures de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a > 0$, $b > 0$, $a+b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$, $0 < z < 17$;

- 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 $y=2$), $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (avec $0 \leq x \leq 0,5$ pour $\text{M}=\text{Co}$, $0 \leq x \leq 0,6$ pour $\text{M}=\text{Ni}$, $0 \leq x \leq 0,3$ pour $\text{M}=\text{Cu}$); $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$ avec $\text{M}=\text{Co}$ ou Fe et $0 \leq x \leq 3$.
- 5 - les oxydes SnO_2 , SnO , Li_2SnO_3 , SnSiO_3 , Li_xSiO_y ($x \geq 0$ et $2 > y > 0$), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiNb_2O_7 , Co_3O_4 , $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$ et TiO_2 ,
- les oxydes composites TiNb_2O_7 comprenant entre 0% et 10% massique de carbone, de préférence le carbone étant choisi parmi le graphène et les nanotubes de carbone,
- 10 - les composés de formule générale $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ dans lesquels M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn, M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre, et dans lesquels M^3 est au moins un halogène, et dans lequel $0 \leq w \leq 5$, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 2$ et $0 < z \leq 0,3$.
- 15

Si la couche selon l'invention doit fonctionner comme électrolyte dans une batterie, surtout d'une batterie à ions de lithium, elle peut être réalisée par exemple à partir d'un matériau P qui est un 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 être compris entre 2,6 et 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) et z est compris entre 2,9 et 3,1;
- 20
- 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 ;
- 25
- 30
- 35

- les phosphates lithiés, de préférence choisis parmi : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ appelés « LASP » ; le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; 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 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LATP » ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LAGP » ; 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 $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ 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 le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M}^3 = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces composés ; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$;
- 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 $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ 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 $0 \leq x \leq 0,8$; 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 composés lithiés à base d'oxynitride de lithium et de phosphore, appelés « LiPON », sous forme de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ avec $x \sim 2,8$ et $2y+3z \sim 7,8$ et $0,16 \leq z \leq 0,4$, et en particulier le $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, mais également les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $2x+3y+2z = 5 = w$ ou les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $3,2 \leq x \leq 3,8$, $0,13 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$, $2,9 \leq w \leq 3,3$ ou les composés sous forme de $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ avec $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,84 \leq x \leq 0,94$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,13 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$;
- les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore, appelés respectivement « 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 matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ;

- les composés lithiés à base d'oxynitrure de lithium, de phosphore et de silicium appelés « LiSiPON », et en particulier le $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.28}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$;
- les oxynitrures de lithium de types LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB (ou B, P et S représentent respectivement le bore, le phosphore et le soufre) ;
- les oxynitrures de lithium de type LiBSO tels que $(1-x)\text{LiBO}_2-x\text{Li}_2\text{SO}_4$ avec $0,4 \leq x \leq 0,8$;
- 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 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ ou le $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ avec $0 \leq x \leq 0,16$ (LLTO) ;
- 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 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$;
- les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ avec $0 < x \leq 3$, M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisis parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisis parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$, avec X et Y des halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A, et $0 \leq z \leq 1$,
- les composés $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{Ti}_{2.94}$, $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ;
- les formulations à base de Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (où $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}$, et/ou Hf , et où $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$).

Utilisation de nanoparticules enrobées (de type « cœur – écorce »)

- D'une manière générale, les nanoparticules utilisées dans les encres servant à faire ces dépôts destinées aux électrodes peuvent également avoir une structure cœur-écorce

(mieux connue sous le terme anglais « core – shell »). En effet, la performance des électrodes denses obtenues par le procédé selon l'invention dépendra de leur propriété de conduction ionique et électronique. Aussi, à la surface des nanoparticules de matériau actif, il peut être important d'appliquer une « coquille » d'un matériau organique ou inorganique, dotée de bonnes propriétés de conduction électronique et/ou ioniques.

Ainsi, dans un mode de réalisation avantageux le cœur est formé d'un matériau d'électrode (anode ou cathode), et l'écorce est formée d'un matériau qui est à la fois conducteur électronique et qui n'empêche pas le passage des ions de lithium. A titre d'exemple, l'écorce peut être formée par une couche d'un métal, qui est suffisamment mince pour laisser passer des ions de lithium, ou par une couche de graphite suffisamment mince pour laisser passer des ions de lithium, ou par une couche inorganique ou organique d'un conducteur ionique qui est aussi un bon conducteur électronique.

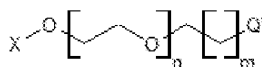
L'approche cœur-écorce peut aussi être appliquée à la fabrication de l'électrolyte. Ainsi, dans un autre mode de réalisation, le cœur des nanoparticules mises en œuvre dans le procédé selon l'invention est formé d'un matériau d'électrolyte, et l'écorce est formée d'un matériau inorganique ou organique qui est un bon conducteur d'ions, notamment d'ions de lithium, et qui doit être un bon isolant électronique.

Lorsque la couche d'écorce est une couche organique, on préfère que cette couche soit en matériau polymère. Une couche de polymère présente, entre autres, l'avantage d'être malléable, ce qui facilite la compactation de la couche déposée à partir de ces particules.

Nous décrivons maintenant un procédé de préparation de nanoparticules inorganiques présentant une écorce en polymère. Il convient en particulier pour les nanoparticules de matériau d'électrolyte, pour lesquelles l'écorce doit être un isolant électrique et un conducteur ionique. Ce procédé, appelé ici « fonctionnalisation » des nanoparticules inorganiques formant le cœur par une écorce, consiste à greffer à la surface des nanoparticules une molécule présentant une structure du type Q- Z dans laquelle Q est une fonction assurant l'accrochage de la molécule à la surface, et Z est de préférence un groupement PEO.

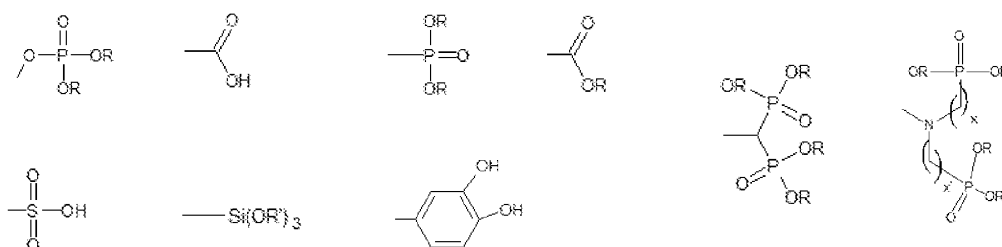
Comme groupe Q, une fonction complexante des cations de surface des nanoparticules peut être utilisée telle que la fonction phosphate ou phosphonate.

De manière préférée, les nanoparticules inorganiques sont fonctionnalisées par un dérivé de PEO de type



où X représente une chaîne alkyle ou un atome d'hydrogène,
n est compris en 40 et 10 000 (de préférence entre 50 et 200),
m est compris entre 0 et 10, et

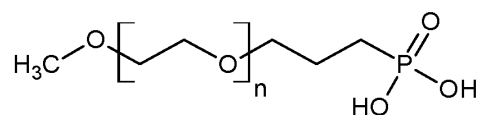
5 Q' est un mode de réalisation de Q et représente un groupement sélectionné dans le groupe formé par :



et où R représente une chaîne alkyle ou un atome d'hydrogène, R' représente un groupement méthyl ou un groupement éthyl, x est compris entre 1 et 5, et x' est compris entre 1 et 5.

10

De manière plus préférée, les nanoparticules inorganiques sont fonctionnalisées par du methoxy-PEO-phosphonate



où n est compris entre 40 et 10 000 et de préférence entre 50 et 200.

15

Selon un mode de réalisation avantageux, on ajoute une solution de Q-Z (ou Q'-Z, le cas échéant) à une suspension colloïdale de nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique de manière à obtenir un rapport molaire entre Q (qui comprend ici Q') et l'ensemble des cations présent dans les nanoparticules inorganiques (abrégié ici « NP-C ») compris entre 1 et 0,01, de préférence entre 0,1 et 0,02. Au-delà d'un rapport molaire Q/NP-C de 1, la fonctionnalisation des nanoparticules inorganiques électronique par la molécule Q-Z risque d'induire un encombrement stérique tel que lesdites nanoparticules ne peuvent pas être complètement fonctionnalisées ; cela dépend aussi de la taille des

20

nanoparticules. Pour un rapport molaire Q/NP-C inférieur à 0,01, la molécule Q-Z risque de ne pas être en quantité suffisante pour assurer une conductivité suffisante des ions de lithium ; cela dépend aussi de la taille de particules. L'utilisation d'une quantité de Q-Z supérieure lors de la fonctionnalisation entraînerait une consommation inutile de Q-Z.

- 5 Une suspension colloïdale de nanoparticules inorganiques à une concentration massique comprise entre 0,1 % et 50 %, de préférence entre 5 % et 25 %, et encore plus préférentiellement à 10% est utilisée pour réaliser la fonctionnalisation des nanoparticules inorganiques. A forte concentration, il peut y avoir un risque de pontage et un manque d'accessibilité de la surface à fonctionnaliser (risque de précipitation de particules non ou
10 mal fonctionnalisées). De préférence, les nanoparticules inorganiques sont dispersées dans une phase liquide telle que l'eau ou l'éthanol.

Cette réaction peut être réalisée dans tous solvants appropriés permettant de solubiliser la molécule Q-Z.

- En fonction de la molécule Q-Z les conditions de fonctionnalisation peuvent être
15 optimisées, notamment en ajustant la température et la durée de la réaction, et le solvant utilisé. Après avoir ajouté une solution de Q-Z à une suspension colloïdale de nanoparticules d'électrolyte, le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 0 h à 24 heures (préférentiellement pendant 5 minutes à 12 heures, en encore plus préférentiellement pendant 0,5 heures à 2 heures), de manière à ce qu'au moins une
20 partie, de préférence la totalité des molécules Q-Z puisse être greffée à la surface des nanoparticules inorganiques. La fonctionnalisation peut être réalisée sous chauffage, de préférence à une température comprise entre 20 °C et 100 °C. La température du milieu réactionnel doit être adaptée au choix de la molécule fonctionnalisante Q-Z.

- Ces nanoparticules fonctionnalisées présentent donc un noyau (« cœur ») en matériau
25 inorganique et une écorce en PEO. L'épaisseur de l'écorce peut être typiquement comprise entre 1 nm et 100 nm ; cette épaisseur peut être déterminée par microscopie électronique par transmission après marquage du polymère par l'oxyde de ruthénium (RuO₄).

- Avantageusement, les nanoparticules ainsi fonctionnalisées sont ensuite purifiées par des
30 cycles de centrifugations et redispersions successives et /ou par filtration tangentielle.

Après redispersion des nanoparticules inorganiques fonctionnalisées, la suspension peut être reconcentrée jusqu'à atteindre l'extrait sec souhaité, par tout moyen approprié.

Avantageusement, l'extrait sec d'une suspension de nanoparticules inorganiques fonctionnalisées par du PEO comprend plus de 40% (volumiques) de matériau

d'électrolyte solide, de préférence plus de 60% et encore plus préférentiellement plus de 70 % de matériau d'électrolyte solide.

La densification de la couche élaborée avec des nanoparticules de type cœur-écorce organique après son dépôt peut être réalisée par tout moyen approprié, de préférence :

- a) par tout moyen mécanique, en particulier par compression mécanique, de préférence compression uniaxiale ;
- b) par thermocompression, i.e. par traitement thermique sous pression. La température optimale dépend fortement de la composition chimique des matériaux déposés, elle dépend également des tailles de particules et de la compacité de la couche. On maintient de préférence une atmosphère contrôlée afin d'éviter l'oxydation et la pollution de surface des particules déposés.

Avantageusement, la compaction est réalisée sous atmosphère contrôlée et à des températures comprises entre la température ambiante et la température de fusion du polymère (typiquement du PEO) employé ; la thermocompression peut être effectuée à une température comprise entre la température ambiante (environ 20 °C) et environ 300 °C ; mais on préfère ne pas dépasser 200 °C (ou encore plus préférentiellement 100 °C) afin d'éviter la dégradation du PEO.

Comme indiqué ci-dessus, un des avantages des écorces organiques est la malléabilité de l'écorce ; le PEO par exemple est un polymère aisément déformable à une pression relativement basse. Ainsi, la densification des nanoparticules d'électrolyte ou d'isolant électronique fonctionnalisées par un polymère tel que le PEO peut être obtenue uniquement par compression mécanique (application d'une pression mécanique). Avantageusement la compression est effectuée dans une gamme de pression comprise entre 10 MPa et 500 MPa, de préférence entre 50 MPa et 200 MPa et à une température de l'ordre de 20 °C à 200 °C.

Aux interfaces le PEO est amorphe et assure un bon contact ionique entre les particules d'électrolytes solides. Le PEO peut ainsi conduire les ions de lithium, et ce, même en l'absence d'électrolyte liquide ; le PEO est en même temps un isolant électronique. Il favorise l'assemblage de la batterie à ions de lithium à basse température, limitant ainsi le risque d'interdiffusion aux interfaces entre les électrolytes et les électrodes.

Dans une batterie à ions de lithium, la couche d'électrolyte obtenue après densification peut présenter une épaisseur inférieure à 10 µm, de préférence inférieur à 6 µm, de préférence inférieur à 5 µm, afin de limiter l'épaisseur et le poids de la batterie sans amoindrir ses propriétés.

Utilisation du procédé selon l'invention le dépôt de couches dans des dispositifs qui comprennent également des couches mésoporeuses

- Le procédé selon l'invention permet de déposer des couches denses inorganiques dans des dispositifs électrochimiques et autres, tels que des batteries aux ions de lithium. Dans
- 5 ces dispositifs, lesdites couches denses peuvent exercer la fonction d'une anode ou d'une cathode ou d'une électrode, et le dispositif peut comporter plusieurs couches denses inorganiques selon l'invention. Ces dispositifs peuvent être de type « tout solide », les couches denses ne présentant qu'une porosité très faible. Selon une variante de l'invention, le dispositif comporte également au moins une couche inorganique poreuse.
- 10 Selon cette variante de l'invention, la « couche inorganique poreuse », de préférence mésoporeuse, peut être déposée par un procédé sélectionné de préférence dans le groupe formé par : l'électrophorèse, un procédé d'impression, choisi de préférence parmi l'impression par jet d'encre et l'impression flexographique, et un procédé d'enduction, choisi de préférence parmi l'enduction au rouleau, l'enduction au rideau, l'enduction par
- 15 raclage, l'enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente, l'enduction par trempage, et ce à partir d'une suspension d'agrégats ou d'agglomérats de nanoparticules, de préférence à partir d'une suspension concentrée contenant des agglomérats de nanoparticules.
- Plus précisément, on utilise une suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des
- 20 agglomérats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 nm et 100 nm, de préférence entre 2 nm et 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant typiquement un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm (de préférence entre 100 nm et 200 nm). Ensuite on sèche la couche ainsi obtenue et on consolide la couche, par pressage et/ou chauffage, pour obtenir une
- 25 couche poreuse, de préférence mésoporeuse et inorganique. Ce procédé est particulièrement avantageux avec des nanoparticules formées de matériaux d'électrolyte.
- Le dépôt de la couche mésoporeuse peut se faire sur une couche dense déposée par le procédé selon l'invention, ou on dépose ladite couche dense sur ladite couche mésoporeuse préparée par le procédé qui vient d'être décrit.
- 30 Pour que ladite couche poreuse de séparateur puisse remplir sa fonction d'électrolyte, elle doit être imprégnée par un liquide porteur de cations mobiles ; dans le cas d'une batterie aux ions de lithium ce cation est un cation de lithium. Cette phase porteuse d'ions de lithium est de préférence sélectionné dans le groupe formé par :
- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de
- 35 lithium ;

- un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
 - un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
 - 5 ○ un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'au moins un sel de lithium ; et
 - un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la phase polymère, soit dans la structure mésoporeuse,
- ledit polymère étant de préférence sélectionné dans le groupe formé par le poly(éthylène oxyde), le poly(propylène oxyde), le polydiméthylsiloxane, le polyacrylonitrile, le
- 10 poly(méthyl méthacrylate), le poly(vinyl chloride), le poly(vinylidène fluoride), le PVDF-hexafluoropropylène.

Exemple de fabrication d'une microbatterie à ions de lithium

On décrit ici un procédé de fabrication de microbatteries à ions de lithium utilisant les

15 couches selon l'invention.

a) Préparation des électrodes par le procédé de dépôt selon l'invention

On a déposé une première électrode dense de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenue par le procédé décrit ci-dessus dans le chapitre « Dépôt d'une couche d'électrode dense par trempage (dip-coating) ». On a également déposé une deuxième électrode dense de LiMn_2O_4 par un

20 procédé analogue.

Sur chacune de ces deux électrodes on a ensuite déposé un film mince mésoporeux d'agglomérats de Li_3PO_4 , qui exerce dans la batterie la fonction de film séparateur, et qui a été préparé comme décrit ci-dessous.

b) Dépôt de la couche de séparateur

25 Une suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 a été préparée à partir des deux solutions présentées ci-dessous : Premièrement, 45,76 g de CH_3COOLi , $2\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 448 ml d'eau, puis 224 ml d'éthanol ont été ajoutés sous vive agitation au milieu afin d'obtenir une solution A. Deuxièmement, 16,24 g de H_3PO_4 (85 wt% dans l'eau) ont été dilués dans 422,4 ml d'eau, puis 182,4 ml d'éthanol ont été ajoutés à cette solution afin

30 d'obtenir une seconde solution appelée ci-après solution B. La solution B a ensuite été ajoutée, sous vide agitation, à la solution A.

La solution obtenue, parfaitement limpide après disparition des bulles formées au cours du mélange, a été ajoutée à 4,8 litres d'acétone sous action d'un homogénéiseur de type Ultraturrax™ afin d'homogénéiser le milieu. On a immédiatement observé une

35 précipitation blanche en suspension dans la phase liquide.

Le milieu réactionnel a été homogénéisé pendant 5 minutes puis a été maintenu 10 minutes sous agitation magnétique. On a laissé décanter pendant 1 à 2 heures. Le surnageant a été écarté puis la suspension restante a été centrifugée 10 minutes à 6000 g. Ensuite, on a ajouté 1,2 l d'eau pour remettre le précipité en suspension (utilisation d'une sonotrode, agitation magnétique). Deux lavages supplémentaires de ce type ont ensuite été effectués à l'éthanol. Sous vive agitation, on a ajouté 15 ml d'une solution de Bis(2-(méthacryloyloxy)ethyl)phosphate à 1 g/ml à la suspension colloïdale dans l'éthanol ainsi obtenue. La suspension est ainsi devenue plus stable. La suspension a ensuite été soniquée à l'aide d'une sonotrode. La suspension a ensuite été centrifugée 10 minutes à 6000 g. Le culot a ensuite été redispersé dans 1,2 l d'éthanol puis centrifugé 10 minutes à 6000 g. Les culots ainsi obtenus sont redispersés dans 900 ml d'éthanol afin d'obtenir une suspension à 15 g/l apte à la réalisation d'un dépôt électrophorétique. Des agglomérats d'environ 200 nm constitués de particules primaires de Li_3PO_4 de 10 nm ont ainsi été obtenus en suspension dans l'éthanol.

Des couches minces poreuses de Li_3PO_4 ont ensuite été déposées par électrophorèse sur la surface des anodes et cathodes précédemment élaborées en appliquant un champ électrique de 20V/cm à la suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 précédemment obtenue, pendant 90 secondes pour obtenir une couche d'environ 2 μm . La couche a ensuite été séchée à l'air à 120°C puis a un traitement de calcination à 350°C pendant 120 minutes a été effectué sur cette couche préalablement séchée afin d'éliminer toute trace de résidus organiques.

c) Assemblage des électrodes et du séparateur

Après avoir déposé 2 μm de Li_3PO_4 poreux sur chacune des électrodes ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) précédemment élaborées, les deux sous-systèmes ont été empilés de manière à ce que les films de Li_3PO_4 soient en contact. Cet empilement a ensuite été pressé à chaud sous vide entre deux plateaux plans. Pour ce faire, l'empilement a été placé d'abord sous une pression de 5 MPa puis séché sous vide pendant 30 minutes à 10^{-3} bar. Les plateaux de la presse ont ensuite été chauffés à 550°C avec une vitesse de 0,4°C/seconde. A 550°C, l'empilement a ensuite été thermo-compressé sous une pression de 45 MPa pendant 20 minutes, puis le système a été refroidi à température ambiante. Ensuite on a séché l'assemblage à 120°C pendant 48 heures sous vide (10 mbars).

d) Imprégnation du séparateur par un électrolyte liquide

Cet assemblage a ensuite été imprégné, sous atmosphère anhydre, par trempage dans une solution électrolytique comprenant du PYR14TFSI, et du LiTFSI à 0,7 M. PYR14TFSI est l'abréviation courante de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluoro-

méthanesulfonyl)imide. LITFSI est l'abréviation courante de lithium bis-trifluorométhanesulfonimide (n° CAS : 90076-65-6). Le liquide ionique rentre instantanément par capillarité dans les porosités du séparateur. Chacune des deux extrémités du système a été maintenue en immersion pendant 5 minutes dans une goutte
5 du mélange électrolytique.

On note que dans un procédé de fabrication industriel, l'imprégnation est effectuée après l'encapsulation de la batterie, et suivi de la réalisation des organes de contact électrique.

D'une manière générale, la batterie selon l'invention peut être une microbatterie aux ions
10 de lithium. 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 typique, les microbatteries sont conçues de manière à être compatibles avec les procédés de fabrication de la microélectronique.

15 Ces micro-batteries peuvent être réalisées :

- soit uniquement avec des couches selon l'invention, de type « tout solide », i.e. dépourvues de phases liquides ou pâteuses imprégnées (lesdites phases liquides ou pâteuses pouvant être un milieu conducteur d'ions de lithium, capable d'agir comme électrolyte),
- 20 – soit avec des électrodes selon l'invention et des séparateurs de type « tout solide » mésoporeux, imprégnées par une phase liquide ou pâteuse, typiquement un milieu conducteur d'ions de lithium, qui entre spontanément à l'intérieur de la couche et qui ne ressort plus de cette couche, de sorte que cette couche puisse être considérée comme quasi-solide,
- 25 – soit avec des électrodes selon l'invention et des séparateurs poreux imprégnés (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).

Différents aspects de l'invention

30 Comme cela ressort de la description que l'on vient de donner, la présente invention présente plusieurs aspects, caractéristiques et combinaisons de caractéristiques qui sont rassemblés de manière synthétique ci-dessous.

Un premier aspect de l'invention est un procédé de fabrication d'une couche dense, qui comprend les étapes de :

- 35 – Approvisionnement d'un substrat et d'une suspension de nanoparticules non agglomérées d'un matériau inorganique P.

- Dépôt d'une couche, sur ledit substrat, à partir de la suspension de nanoparticules primaires d'un matériau P.
- Séchage de la couche ainsi obtenue.
- Densification de la couche séchée par compression mécanique et/ou traitement

5

thermique.

sachant que la troisième et la quatrième étape peuvent être faites au moins partiellement en même temps, ou lors d'une rampe de température ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que ladite suspension de nanoparticules non agglomérées de matériau P comprend des nanoparticules de matériau P présentant une

10

distribution en taille, ladite taille étant caractérisée par sa valeur de D_{50} , telle que :

la distribution comprend des nanoparticules de matériau P d'une première taille D1 comprise entre 20 nm et 50 nm, et des nanoparticules de matériau P d'une deuxième taille D2 caractérisée par une valeur D_{50} au moins cinq fois inférieure à celle de D1.

Selon une alternative, la distribution présente une taille moyenne des nanoparticules de

15

matériau P inférieure à 50 nm, et un rapport écart type sur taille moyenne supérieur à 0,6.

Selon une première variante de ce premier aspect, ladite suspension de nanoparticules non agglomérées de matériau P comprend des nanoparticules de matériau P d'une première taille D1 comprise entre 20 nm et 50 nm, et des nanoparticules de matériau P

20

d'une deuxième taille D2 caractérisée par une valeur D_{50} au moins cinq fois inférieure à celle de D1, et lesdites particules de taille D1 représentent entre 50 et 75% de la masse totale de nanoparticules. De préférence, le diamètre moyen de la deuxième population est au moins un quinzième de celui de la première population des nanoparticules, et de préférence au moins un douzième.

25

Selon une deuxième variante de ce premier aspect, qui est aussi compatible avec sa première variante, ladite suspension de nanoparticules non agglomérées de matériau P est obtenue en utilisant une suspension de nanoparticules de taille D1 monodisperse.

Selon une troisième variante de ce premier aspect, qui est aussi compatible avec sa première et deuxième variante, la suspension de nanoparticules de taille D2 est obtenue en utilisant une suspension monodisperse.

30

Selon une quatrième variante de ce premier aspect, qui est aussi compatible avec sa première, deuxième et troisième variante, on utilise un mélange de deux populations en tailles de nanoparticules, de sorte que le diamètre moyen de la distribution la plus grande

35

n'excède pas 100 nm, et de préférence n'excède pas 50 nm. De manière préférée, cette

première population de nanoparticules les plus grosses présente une distribution en taille caractérisée par un rapport σ/R_{moy} inférieur à 0,6.

Dans une première sous-variante de cette quatrième variante, de manière préférée, ladite population de nanoparticules les plus grosses représente entre 50 % et 75 % de l'extrait sec du dépôt, et la deuxième population de nanoparticules représente entre 50 % et 25 % de l'extrait sec du dépôt (ces pourcentages étant exprimés en pourcentage massique par rapport à la masse totale de nanoparticules dans le dépôt).

Dans une deuxième sous-variante de cette quatrième variante, le diamètre moyen des particules de cette deuxième population est au moins 5 fois plus petit de celui de la première population de nanoparticules, et de manière préférée le diamètre moyen de la deuxième population est au moins un quinzième de celui de la première population des nanoparticules, et de préférence au moins un douzième. De manière préférée, cette seconde population présente une distribution en taille caractérisée par un rapport σ/R_{moy} inférieur à 0,6.

Selon une cinquième variante de ce premier aspect, qui est aussi compatible avec sa première, deuxième, troisième et quatrième variante, on utilise pour le dépôt de ladite couche dense un procédé sélectionné parmi les techniques d'impression, notamment par jet d'encre ou par flexographie, les techniques d'électrophorèse, et les techniques d'enduction, notamment au rouleau, au rideau, par raclage, par trempage, par extrusion à travers une fente.

Selon une sixième variante de ce premier aspect, qui est aussi compatible avec sa première, deuxième, troisième, quatrième et cinquième variante, ladite suspension présente une viscosité, mesurée à 20 °C, entre 20 cP et 2000 cP.

Selon une septième variante de ce premier aspect, qui est aussi compatible avec sa première, deuxième, troisième, quatrième, cinquième et sixième variante, ledit matériau P est un matériau inorganique, de préférence sélectionné dans le groupe formé par :

- les matériaux de cathode, sélectionnés de préférence dans le groupe formé par :
 - les oxydes LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 < x < 0,15$, 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 tels que Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, et où $0 < x < 0,1$, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ avec $\text{M} = \text{Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg}$ ou un mélange de ces composés et où $0 < x < 0,4$, LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 \leq x < 0,15$, $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ avec $x+y+z=10$;

- 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' ($M \neq M'$) sélectionnés parmi Fe, Mn, Ni, Co, V ;
- toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants : V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , les oxysulfures de titane (TiO_yS_z avec $z=2-y$ et $0,3 \leq y \leq 1$), les oxysulfures de tungstène (WO_yS_z avec $0,6 < y < 3$ et $0,1 < z < 2$), CuS , CuS_2 , de préférence $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $0 < x \leq 2$, $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ avec $0 < x \leq 1,7$, Li_xTiS_2 avec $0 < x \leq 1$, les oxysulfures de titane et de lithium $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ avec $z = 2-y$, $0,3 \leq y \leq 1$, $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$, Li_xCuS , Li_xCuS_2 ;
- les matériaux d'anode, sélectionnés de préférence dans le groupe formé par :
 - les nanotubes de carbone, le graphène, le graphite ;
 - le phosphate de fer lithié (de formule typique LiFePO_4) ;
 - les oxynitrures 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 oxynitrures-carbures de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a > 0$, $b > 0$, $a+b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$, $0 < z < 17$;
 - 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 $y=2$), $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (avec $0 \leq x \leq 0,5$ pour $M=\text{Co}$, $0 \leq x \leq 0,6$ pour $M=\text{Ni}$, $0 \leq x \leq 0,3$ pour $M=\text{Cu}$) ; $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$ avec $M=\text{Co}$ ou Fe et $0 \leq x \leq 3$.
 - les oxydes SnO_2 , SnO , Li_2SnO_3 , SnSiO_3 , Li_xSiO_y ($x \geq 0$ et $2 > y > 0$), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiNb_2O_7 , Co_3O_4 , $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$ et TiO_2 ,
 - les oxydes composites TiNb_2O_7 comprenant entre 0% et 10% massique de carbone, de préférence le carbone étant choisi parmi le graphène et les nanotubes de carbone ;
- les matériaux d'électrolyte, sélectionnés de préférence dans le groupe formé par :
 - 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 être compris entre 2,6 et

- 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) et z est 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 $\text{M} = \text{Al}$, Ga ou Ta ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
 - les phosphates lithiés, de préférence choisis parmi : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ appelés « LASP » ; le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; 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 $0 \leq x \leq 1$ appelés « LATP » ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LAGP » ; 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 $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ 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 $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M}^3 = \text{Cr}$, V , Ca , B , Mg , Bi et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}$, Sn , Zr , Hf , Se ou Si , ou un mélange de ces composés ; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$;
 - 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 $0 \leq x \leq 0,8$; 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 $0 \leq x \leq 0,8$; 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 composés lithiés à base d'oxynitride de lithium et de phosphore, appelés « LiPON », sous forme de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ avec $x \sim 2,8$ et $2y+3z \sim 7,8$ et $0,16 \leq z \leq 0,4$,

- et en particulier le $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, mais également les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $2x+3y+2z = 5 = w$ ou les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $3,2 \leq x \leq 3,8$, $0,13 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$, $2,9 \leq w \leq 3,3$ ou les composés sous forme de $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ avec $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,84 \leq x \leq 0,94$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,13 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$;
- 5
- les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore, appelés respectivement « 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 matériaux à base d'oxynitrures de lithium
- 10
- de phosphore ;
 - les composés lithiés à base d'oxynitrure de lithium, de phosphore et de silicium appelés « LiSiPON », et en particulier le $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
 - les oxynitrures de lithium de types LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB (ou B, P et S représentent respectivement le bore, le phosphore
- 15
- et le soufre) ;
 - les oxynitrures de lithium de type LiBSO tels que $(1-x)\text{LiBO}_2-x\text{Li}_2\text{SO}_4$ avec $0,4 \leq x \leq 0,8$;
 - 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 $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$ ou le $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$
- 20
- avec $0 \leq x \leq 0,16$ (LLTO) ;
 - 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 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$;
 - les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des
- 25
- éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ avec $0 < x \leq 3$, M un métal divalent, de préférence au moins un des éléments choisi parmi Mg, Ca, Ba, Sr ou un mélange de deux ou
- 30
- trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un
- 35
- métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$, avec X et Y des halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A, et $0 \leq z \leq 1$,
 - les composés $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ;

- les formulations à base de Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (où $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}$, et/ou Hf , et où $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$).

5 Selon une huitième variante de ce premier aspect, qui est aussi compatible avec sa première, deuxième, troisième, quatrième, cinquième, sixième et septième variante, lesdites nanoparticules d'un matériau inorganique P comprennent des nanoparticules composées d'un cœur et d'une écorce, le cœur étant formé dudit matériau inorganique P, alors que l'écorce est formée d'un autre matériau, qui est de préférence organique, et
10 encore plus préférentiellement polymérique.

Dans une première sous-variante de cette huitième variante, ladite écorce est formée d'un matériau qui est un conducteur électronique.

Dans une deuxième sous-variante de cette huitième variante, ladite écorce est formée d'un matériau qui est un isolant électronique et un conducteur de cations, en particulier un

15 conducteur d'ions de lithium.

Dans une troisième sous-variante de cette huitième variante, ladite écorce est formée d'un matériau qui est un conducteur électronique et un conducteur de cations, en particulier un conducteur d'ion de lithium.

Selon une neuvième variante de ce premier aspect, qui est aussi compatible avec sa
20 première, deuxième, troisième, quatrième, cinquième, sixième, septième et huitième variante, lesdites nanoparticules d'un matériau inorganique P (ou, dans le cas de la huitième variante, ledit cœur en matériau inorganique P desdites nanoparticules) ont été préparées en suspension par précipitation.

Un deuxième aspect de l'invention est un procédé de fabrication d'au moins une couche
25 dense dans une batterie à ions de lithium, ledit procédé de fabrication de ladite couche dense étant celui selon le premier aspect de l'invention, avec toutes les variantes et toutes les sous-variantes énoncées en relation avec ce premier aspect de l'invention.

Selon une première variante de ce deuxième aspect, ledit matériau P est sélectionné de manière à ce que ladite couche dense puisse fonctionner comme une anode dans une
30 batterie à ions de lithium.

Selon une deuxième variante de ce deuxième aspect, ledit matériau P est sélectionné de manière à ce que ladite couche dense puisse fonctionner comme une cathode dans une batterie à ions de lithium.

Selon une troisième variante de ce deuxième aspect, qui est aussi compatible avec sa
35 première et sa deuxième variante, ledit matériau P est sélectionné de manière à ce que

ladite couche dense puisse fonctionner comme un électrolyte dans une batterie à ions de lithium.

Un troisième aspect de l'invention est un procédé de fabrication d'au moins une couche dense dans une batterie à ions de lithium, ladite couche dense étant susceptible d'être
5 obtenue par le procédé selon le premier aspect de l'invention, avec toutes les variantes et toutes les sous-variantes énoncées en relation avec ce premier aspect de l'invention.

Selon une première variante de ce troisième aspect, ledit matériau P est sélectionné de manière à ce que ladite couche dense puisse fonctionner comme une anode dans une batterie à ions de lithium.

10 Selon une deuxième variante de ce troisième aspect, qui est aussi compatible avec sa première variante, ledit matériau P est sélectionné de manière à ce que ladite couche dense puisse fonctionner comme une cathode dans une batterie à ions de lithium.

Selon une troisième variante de ce troisième aspect, qui est aussi compatible avec sa première et sa deuxième variante, ledit matériau P est sélectionné de manière à ce que
15 ladite couche dense puisse fonctionner comme un électrolyte dans une batterie à ions de lithium.

Un quatrième aspect de l'invention est un procédé de fabrication d'une batterie à ions de lithium, ladite batterie comprenant au moins une couche dense d'électrode déposée par le procédé selon le premier aspect de l'invention, avec toutes les variantes et toutes les
20 sous-variantes énoncées en relation avec ce premier aspect de l'invention, et dans lequel on dépose également une couche poreuse destinée à former le séparateur, de préférence en utilisant un matériau d'électrolyte selon la septième variante du premier aspect de l'invention.

Selon une première variante de ce quatrième aspect, ladite couche poreuse est une
25 couche mésoporeuse, de préférence avec un volume mésoporeux compris entre 25 % et 75 %, et encore plus préférentiellement entre 30 % et 60 %.

Selon une deuxième variante de ce quatrième aspect, qui est aussi compatible avec sa première variante, le procédé de dépôt de ladite dite couche poreuse est un procédé sélectionné de préférence dans le groupe formé par : l'électrophorèse, un procédé
30 d'impression, choisi de préférence parmi l'impression par jet d'encre et l'impression flexographique, et un procédé d'enduction, choisi de préférence parmi l'enduction au rouleau, l'enduction au rideau, l'enduction par raclage, l'enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente, l'enduction par trempage, sachant qu'en tous ces cas, le dépôt se fait à partir d'une suspension d'agrégats ou d'agglomérats de nanoparticules.

Selon une troisième variante de ce quatrième aspect, qui est aussi compatible avec sa première et deuxième variante, on utilise pour le dépôt de ladite couche poreuse une suspension concentrée contenant des agglomérats de nanoparticules.

Selon une quatrième variante de ce quatrième aspect, qui est aussi compatible avec sa première, deuxième et troisième variante, on utilise pour le dépôt de ladite couche poreuse une suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 nm et 100 nm, de préférence entre 2 nm et 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant typiquement un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, et de préférence entre 100 nm et 200 nm.

Selon une cinquième variante de ce quatrième aspect, qui est aussi compatible avec sa première, deuxième, troisième et quatrième variante, on sèche ladite couche ainsi obtenue et on la consolide, par pressage et/ou chauffage, pour obtenir une couche poreuse, de préférence mésoporeuse et inorganique.

Selon une sixième variante de ce quatrième aspect, qui est aussi compatible avec sa première, deuxième, troisième, quatrième et cinquième variante, on dépose ladite couche poreuse sur ladite couche dense.

Selon une septième variante de ce quatrième aspect, qui est aussi compatible avec sa première, deuxième, troisième, quatrième, cinquième et sixième variante, on dépose ladite couche dense sur ladite couche mésoporeuse.

Selon une huitième variante de ce quatrième aspect, qui est aussi compatible avec sa première, deuxième, troisième, quatrième, cinquième, sixième et septième variante, on dépose sur ladite couche poreuse un deuxième couche électrode.

Selon une première sous-variante de cette huitième variante, ladite deuxième couche d'électrode est une électrode dense, déposée par un procédé selon le premier aspect de l'invention.

Selon une deuxième sous-variante de cette huitième variante, ladite deuxième couche d'électrode est une électrode poreuse, de préférence préparée selon le procédé de préparation d'une couche poreuse de séparateur en relation avec ce quatrième aspect de l'invention, et notamment selon sa première, deuxième, troisième, quatrième, et cinquième variante, le matériau de séparateur étant remplacé par un matériau d'électrode approprié, et de préférence en utilisant un matériau d'anode ou un matériau de cathode selon la septième variante du premier aspect de l'invention.

Selon une neuvième variante de ce quatrième aspect, qui est aussi compatible avec sa première, deuxième, troisième, quatrième, cinquième, sixième, septième et huitième

variante, on imprègne ladite couche poreuse de séparateur par un liquide porteur d'ions de lithium mobiles, qui est de préférence sélectionné dans le groupe formé par :

- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium ;
- 5 ○ un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'au moins un sel de lithium ; et
- 10 ○ un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la phase polymère, soit dans la structure mésoporeuse,

ledit polymère étant de préférence sélectionné dans le groupe formé par le poly(éthylène oxyde), le poly(propylène oxyde), le polydiméthylsiloxane, le polyacrylonitrile, le poly(méthyl méthacrylate), le poly(vinyl chloride), le poly(vinylidène fluoride), le PVDF-
15 hexafluoropropylène.

Un cinquième aspect de l'invention est une couche dense susceptible d'être obtenue par le procédé selon le premier aspect de l'invention, avec toutes les variantes et toutes les sous-variantes énoncées en relation avec ce premier aspect de l'invention.

- 20 Selon une première variante de ce cinquième aspect, ledit matériau P est sélectionné de manière à ce que ladite couche dense puisse fonctionner comme une anode dans une batterie à ions de lithium.

Selon une deuxième variante de ce cinquième aspect, qui est aussi compatible avec sa première variante, ledit matériau P est sélectionné de manière à ce que ladite couche dense puisse fonctionner comme une cathode dans une batterie à ions de lithium.

- 25 Selon une troisième variante de ce cinquième aspect, qui est aussi compatible avec sa première et sa deuxième variante, ledit matériau P est sélectionné de manière à ce que ladite couche dense puisse fonctionner comme un électrolyte dans une batterie à ions de lithium.

- 30 Selon une quatrième variante de ce cinquième aspect, qui est aussi compatible avec sa première, deuxième et troisième variante, ladite couche dense présente une densité d'au moins 90 % de la densité théorique, de préférence au moins 95 % de la densité théorique, et encore plus préférentiellement au moins 96 % de la densité théorique, et de manière optimale au moins 97 % de la densité théorique.

- 35 Un sixième aspect de l'invention est une couche dense dans une batterie à ions de lithium susceptible d'être obtenue par le procédé selon le premier aspect de l'invention, avec

toutes les variantes et toutes les sous-variantes énoncées en relation avec ce premier aspect de l'invention.

Selon une première variante de ce sixième aspect, ledit matériau P est sélectionné de manière à ce que ladite couche dense puisse fonctionner comme une anode dans une
5 batterie à ions de lithium.

Selon une deuxième variante de ce sixième aspect, qui est aussi compatible avec sa première variante, ledit matériau P est sélectionné de manière à ce que ladite couche dense puisse fonctionner comme une cathode dans une batterie à ions de lithium.

Selon une troisième variante de ce sixième aspect, qui est aussi compatible avec sa première et sa deuxième variante, ledit matériau P est sélectionné de manière à ce que
10 ladite couche dense puisse fonctionner comme un électrolyte dans une batterie à ions de lithium.

Un septième aspect de l'invention est une batterie aux ions de lithium avec une capacité ne dépassant pas 1 mA h, appelée ici « microbatterie », comprenant au moins une
15 couche dense selon le cinquième aspect de l'invention, avec toutes les variantes et toutes les sous-variantes énoncées en relation avec ce cinquième aspect de l'invention.

Selon une première variante de ce septième aspect, ladite microbatterie comprend une anode qui est une couche dense selon le cinquième aspect de l'invention.

Selon une deuxième variante de ce septième aspect, ladite microbatterie comprend une
20 cathode qui est une couche dense selon le cinquième aspect de l'invention.

Selon une troisième variante de ce septième aspect, ladite microbatterie comprend une anode et une cathode qui sont des couches denses selon le cinquième aspect de l'invention.

Selon une quatrième variante de ce septième aspect, ladite microbatterie comprend une
25 anode et une cathode et un électrolyte qui sont des couches denses selon le cinquième aspect de l'invention.

Selon une quatrième variante de ce septième aspect, qui est aussi compatible avec sa première, deuxième et troisième variante, ladite microbatterie comprend un séparateur qui est une couche poreuse selon le quatrième aspect de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une couche dense, comprenant les étapes de :
 - (i) approvisionnement d'un substrat et d'une suspension de nanoparticules non agglomérées d'un matériau P ;
 - 5 (ii) dépôt d'une couche, sur ledit substrat, à partir de la suspension de nanoparticules primaires d'un matériau P ;
 - (iii) séchage de la couche ainsi obtenue ;
 - (iv) densification de la couche séchée par compression mécanique et/ou traitement thermique,
 - 10 sachant que les étapes (iii) et (iv) peuvent être faites au moins partiellement en même temps, ou lors d'une rampe de température ;ledit procédé étant caractérisé en ce que la suspension de nanoparticules non agglomérées de matériau P comprend des nanoparticules de matériau P présentant une distribution en taille, ladite taille étant caractérisée par sa valeur de D_{50} , telle que :
 - 15 - la distribution comprend des nanoparticules de matériau P d'une première taille D1 comprise entre 20 nm et 50 nm, et des nanoparticules de matériau P d'une deuxième taille D2 caractérisée par une valeur D_{50} au moins cinq fois inférieure à celle de D1 ; ou
 - 20 - la distribution présente une taille moyenne des nanoparticules de matériau P inférieure à 50 nm, et un rapport écart type sur taille moyenne supérieur à 0,6.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite suspension de nanoparticules non agglomérées de matériau P comprend des nanoparticules de matériau P d'une
25 première taille D1 comprise entre 20 nm et 50 nm, et des nanoparticules de matériau P d'une deuxième taille D2 caractérisée par une valeur D_{50} au moins cinq fois inférieure à celle de D1, et lesdites particules de taille D1 représentent entre 50 et 75% de la masse totale de nanoparticules.
- 30 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le diamètre moyen des nanoparticules de la deuxième taille est au moins un quinzième de celui des nanoparticules de la deuxième taille, et de préférence au moins un douzième.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que
35 ladite suspension de nanoparticules non agglomérées de matériau P est obtenue en utilisant une suspension de nanoparticules de taille D1 monodisperse.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la suspension de nanoparticules de taille D2 est obtenue en utilisant une suspension monodisperse.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le
5 dépôt de la couche mince dense est effectué par voie électrophorétique, par le procédé d'enduction par trempage, par le procédé d'impression par jet d'encre, par enduction au rouleau, par enduction au rideau ou par raclage.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que
10 ladite suspension présente une viscosité, mesurée à 20 °C, entre 20 cP et 2000 cP.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit matériau P est un matériau inorganique, de préférence sélectionné dans le groupe formé par :
 - 15 - les oxydes LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 < x < 0,15$, 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 tels que Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, et où $0 < x < 0,1$, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ avec $\text{M} = \text{Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg}$ ou un mélange de ces composés et où $0 < x < 0,4$, LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$,
20 , $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 \leq x < 0,15$, $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ avec $x+y+z = 10$;
 - 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 ;
 - 25 - toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants : V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , les oxysulfures de titane (TiO_yS_z avec $z=2-y$ et $0,3 \leq y \leq 1$), les oxysulfures de tungstène (WO_yS_z avec $0,6 < y < 3$ et $0,1 < z < 2$), CuS , CuS_2 , de préférence $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $0 < x \leq 2$, $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ avec $0 < x \leq 1,7$, Li_xTiS_2 avec $0 < x \leq 1$, les oxysulfures de titane et de lithium $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ avec $z = 2-y$, $0,3 \leq y \leq 1$, $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$,
30 Li_xCuS , Li_xCuS_2 ;
 - les nanotubes de carbone, le graphène, le graphite ;
 - le phosphate de fer lithié (de formule typique LiFePO_4) ;
 - les oxynitrures 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
35 $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$; ainsi que les oxynitrures-carbures de formule typique $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ avec $a > 0$, $b > 0$, $a+b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$, $0 < z < 17$;

- 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 $y=2$), $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (avec $0 \leq x \leq 0,5$ pour $\text{M}=\text{Co}$, $0 \leq x \leq 0,6$ pour $\text{M}=\text{Ni}$, $0 \leq x \leq 0,3$ pour $\text{M}=\text{Cu}$); $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$ avec $\text{M}=\text{Co}$ ou Fe et $0 \leq x \leq 3$.
- 5 - les oxydes SnO_2 , SnO , Li_2SnO_3 , SnSiO_3 , Li_xSiO_y ($x \geq 0$ et $2 > y > 0$), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiNb_2O_7 , Co_3O_4 , $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$ et TiO_2 ,
- les oxydes composites TiNb_2O_7 comprenant entre 0% et 10% massique de carbone, de préférence le carbone étant choisi parmi le graphène et les nanotubes de carbone ;
- 10 - 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
- 15 dans lequel TO_4 représente avantagéusement 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 être compris entre 2,6 et
- 20 3,4 (de préférence entre 2,8 et 3,2) ; y est compris entre 1,7 et 2,3 (de préférence entre 1,9 et 2,1) et z est 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
- 25 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 : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ appelés « LASP » ; le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le
- 30 $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; 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
- 35 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 $0 \leq x \leq 1$ appelés « LATP » ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LAGP » ; 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 $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} =$

- 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 $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M}^3 = \text{Cr}$, V , Ca , B , Mg , Bi et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}$, Sn , Zr , Hf , Se ou Si , ou un mélange de ces composés ; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$;
- 5
- 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 $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga ou un mélange des trois composés et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ 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 $0 \leq x \leq 0,8$; 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 composés lithiés à base d'oxynitride de lithium et de phosphore, appelés « LiPON », sous forme de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ avec $x \sim 2,8$ et $2y+3z \sim 7,8$ et $0,16 \leq z \leq 0,4$, et en particulier le $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, mais également les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $2x+3y+2z = 5 = w$ ou les composés $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ avec $3,2 \leq x \leq 3,8$, $0,13 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$, $2,9 \leq w \leq 3,3$ ou les composés sous forme de $\text{Li}_i\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ avec $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,84 \leq x \leq 0,94$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,13 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$;
- 20
- 25 - les matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ou de bore, appelés respectivement « 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 matériaux à base d'oxynitrures de lithium de phosphore ;
- 30
- les composés lithiés à base d'oxynitride de lithium, de phosphore et de silicium appelés « LiSiPON », et en particulier le $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
- les oxynitrures de lithium de types LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB (ou B, P et S représentent respectivement le bore, le phosphore et le soufre) ;
- 35
- les oxynitrures de lithium de type LiBSO tels que $(1-x)\text{LiBO}_2\text{-xLi}_2\text{SO}_4$ avec $0,4 \leq x \leq 0,8$;

- 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 $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$ ou le $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ avec $0 \leq x \leq 0,16$ (LLTO);
 - 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 ,
5 Li_4SiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$;
 - les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA avec A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ avec $0 < x \leq 3$, M un métal divalent, de préférence au
10 moins un des éléments choisi parmi $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un
15 métal trivalent, A un halogénure ou un mélange d'halogénures, de préférence au moins un des éléments choisi parmi $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments ; ou $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$, avec X et Y des halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A , et $0 \leq z \leq 1$,
 - les composés $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ;
 - les formulations à base de Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N ,
20 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$,
 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (où $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}$, et/ou Hf , et où $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$
(où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$).
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que
25 lesdites nanoparticules d'un matériau P comprennent des nanoparticules composées d'un cœur en matériau P et d'une écorce.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite écorce est formée d'un
matériau qui est un conducteur électronique.
- 30
11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite écorce est formée d'un
matériau qui est un isolant électronique et un conducteur de cations, en particulier un
conducteur d'ion de lithium.

12. Procédé de fabrication d'une batterie aux ions de lithium, comprenant les étapes du procédé de fabrication d'une couche dense selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 5 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel on dépose également une couche poreuse destinée à former le séparateur.
14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel ladite couche poreuse est une couche mésoporeuse avec un volume mésoporeux compris entre 25 % et 75 %, et encore
10 plus préférentiellement entre 30 % et 60 %.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, dans lequel le procédé de dépôt de ladite dite couche poreuse est un procédé sélectionné de préférence dans le groupe formé par : l'électrophorèse, un procédé d'impression, choisi de
15 préférence parmi l'impression par jet d'encre et l'impression flexographique, et un procédé d'enduction, choisi de préférence parmi l'enduction au rouleau, l'enduction au rideau, l'enduction par raclage, l'enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente, l'enduction par trempage, sachant qu'en tous ces cas, le dépôt se fait à partir d'une suspension d'agrégats ou d'agglomérats de nanoparticules.
- 20 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, dans lequel on utilise pour le dépôt de ladite couche poreuse une suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 nm et 100 nm, de préférence entre
25 2 nm et 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant typiquement un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, et de préférence entre 100 nm et 200 nm.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 16, dans lequel on sèche ladite couche ainsi obtenue et on la consolide, par pressage et/ou chauffage, pour
30 obtenir une couche poreuse, de préférence mésoporeuse et inorganique.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, dans lequel on dépose ladite couche poreuse sur ladite couche dense.
- 35 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, dans lequel on dépose ladite couche dense sur ladite couche poreuse.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, dans lequel on imprègne ladite couche poreuse de séparateur par un liquide porteur d'ions de lithium mobiles, qui est de préférence sélectionné dans le groupe formé par :
- 5 ○ un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium ;
 - un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
 - un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique ou
 - 10 polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
 - un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'au moins un sel de lithium ; et
 - un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la phase polymère, soit dans la structure mésoporeuse,
- ledit polymère étant de préférence sélectionné dans le groupe formé par le
- 15 poly(éthylène oxyde), le poly(propylène oxyde), le polydiméthylsiloxane, le polyacrylonitrile, le poly(méthyl méthacrylate), le poly(vinyl chloride), le poly(vinylidène fluoride), le PVDF-hexafluoropropylène.
21. Couche dense susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des
- 20 revendications 1 à 11.
22. Couche dense selon la revendication 21, caractérisée en ce qu'elle est choisie parmi une anode, une cathode ou un électrolyte dans un dispositif électrochimique, en particulier une batterie à ions de lithium.
- 25 23. Dispositif électrochimique, comprenant au moins une couche dense selon la revendication 21 ou 22.
- 30 24. Dispositif électrochimique selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une batterie avec une capacité ne dépassant pas 1 mA h, et notamment d'une batterie à ions de lithium.
- 35 25. Batterie à ions de lithium selon la revendication 24, caractérisée en ce qu'elle comprend une anode et/ou une cathode qui sont des couches denses selon l'une des revendications 21 ou 22.

26. Batterie à ions de lithium selon la revendication 24 ou 25, caractérisée en ce qu'elle comprend une couche d'électrolyte qui est une couche dense selon l'une des revendications 21 ou 22.
- 5 27. Batterie à ions de lithium selon la revendication 25, caractérisée en ce qu'elle comprend un électrolyte liquide infiltré dans un séparateur poreux qui sépare ladite anode et ladite cathode.