

ANODE DE FORTE DENSITE D'ENERGIE ET DE PUISSANCE POUR BATTERIES

Domaine technique de l'invention

L'invention concerne le domaine de l'électrochimie, particulièrement les systèmes électrochimiques. Elle concerne plus précisément les anodes utilisables dans des systèmes électrochimiques tels que des batteries à haute puissance, notamment des batteries à ions de lithium. L'invention porte sur des organes anodiques.

L'invention concerne également un procédé de préparation de tels organes anodiques, qui met en œuvre des nanoparticules d'un matériau isolant électriquement et conducteur des ions de lithium, stable au contact du lithium métallique, n'insérant pas de lithium aux potentiels compris entre 0 V et 4,3 V par rapport au potentiel du lithium, et présentant un point de fusion relativement bas, et les anodes ainsi obtenues. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un dispositif électrochimique comprenant au moins un tel organe anodique, une telle anode, et les batteries à ions de lithium ainsi obtenues.

15

État de la technique

Pour répondre aux besoins de miniaturisation et d'autonomie, des batteries toujours plus compactes, stockant de fortes densités d'énergie, moins chers et dotées de puissance doivent être développées.

Pour réaliser des batteries plus compactes et moins chères, il est connu d'utiliser des matériaux ayant une grande capacité massique (mAh/g), dotés de fortes densités et/ou réaliser des électrodes les moins poreuses possibles. Toutefois, la réduction de la porosité des électrodes diminue leur surface spécifique, augmente leur résistance et réduit leur puissance.

Pour accroître l'autonomie des batteries dans un volume donné, il est également connu d'accroître la tension de fonctionnement des cellules. La tension de fonctionnement résulte de la différence de potentiel entre les anodes et cathodes. Afin d'accroître cette différence de potentiel, il faut disposer d'électrolytes ayant une très large fenêtre de stabilité électrochimique. Ces électrolytes ne doivent pas subir de transformation chimique au contact des anodes fonctionnant à des potentiels très faibles, ni au contact de cathodes fonctionnant à des potentiels très élevés.

A ce jour, seuls quelques électrolytes solides permettent de répondre à cette exigence de très forte stabilité. Par ailleurs, la réduction du potentiel de fonctionnement des anodes induit également un risque de formation de dendrites de lithium pendant le rechargement

- de la batterie. La croissance de ces dendrites de lithium peut induire un risque de court-circuit dans la batterie pouvant causer un emballement thermique. Bien que solides et stables au contact du lithium métallique, certains électrolytes céramiques ne sont pas à l'abri de ces risques de court-circuit. De nombreux électrolytes solides céramiques sont
- 5 obtenus par frittage de poudres, et les interfaces entre les grains restent des zones fragiles dans lesquelles les dendrites de lithium peuvent se former. De plus, ces électrolytes céramiques solides sont lithiophobes, induisant un mauvais contact interfacial entre le lithium métallique et l'électrolyte solide ; le lithium précipitant de préférence dans les joints de grain.
- 10 Pour réaliser des batteries de très forte densité d'énergie, il faut développer des anodes fonctionnant à un potentiel très faibles. Cependant, les anodes possédant une forte densité d'énergie présentent également une importante variation de volume lors des cycles de charge et décharge. Cette variation de volume peut être de l'ordre de 100% pour des anodes en lithium métallique, voire de plus de 250% pour des anodes à base de
- 15 silicium ou de germanium. Elle pose de nombreux problèmes. Tout d'abord, il est nécessaire que l'anode constituée de tels matériaux soit très poreuse afin d'être en mesure d'accepter une telle variation de volume, mais cette grande porosité réduit la densité d'énergie volumique de l'électrode. Par ailleurs, pour fonctionner, ces électrodes sont imprégnées d'un électrolyte liquide qui est incompressible, et toutes variation de
- 20 volume induit un déplacement d'électrolyte liquide, et par voie de conséquence un changement dimensionnel du système d'encapsulation. Il devient alors très difficile d'avoir une encapsulation qui soit parfaitement étanche dans le temps et capable d'accommoder ces variations de volume. De plus, cette très forte variation de volume pendant les cycles de charge et décharge finit par détériorer les anodes ; ces variations dimensionnelles
- 25 cycliques induisent une perte de contact électrique d'une part au sein du matériau d'anode et d'autre part entre les matériaux actifs d'anode et les électrolytes et entre les matériaux d'anode et les collecteurs de courant. Elles contribuent également à la détérioration des couches SEI (Surface Electrolyte Interface) recouvrant les anodes.
- 30 Afin de réaliser des anodes de forte densité d'énergie, le National Renewable Energy Laboratory a développé une anode dite « enfouie ». Elle est fabriquée *in situ* au sein d'une structure comprenant un substrat tel qu'une feuille métallique, un électrolyte à l'état solide et une cathode contenant du lithium tel que de l'oxyde de lithium et de manganèse, par application d'une tension entre le substrat et la cathode de cette structure. Cette
- 35 tension induit la migration des ions de lithium vers la surface du substrat, où ils forment une anode en lithium métallique à l'interface entre l'électrolyte solide et le substrat (voir

- <https://www.nrel.gov/docs/fy11osti/49149.pdf>). Du fait que l'anode se dépose dans cette interface, l'épaisseur de cette anode doit être très faible pour éviter de dégrader le film d'électrolyte solide pendant la recharge de la batterie. Cette contrainte limite la capacité de l'anode et induit de nombreux problèmes de fiabilité. Dans ce type de structure, la
- 5 localisation des zones d'électrodéposition n'est pas bien définie tout comme l'interface entre l'anode en lithium et l'électrolyte solide. La surface permettant la diffusion du lithium est très faible (structure plane définie à l'interface entre l'électrolyte et le substrat) et limite considérablement la puissance.
- 10 Afin de faciliter le transport des ions de lithium, Yang a proposé d'utiliser une matrice hôte de matériau d'électrolyte solide de type grenat pour accueillir les dépôts de lithium métallique lors de la charge de la batterie. Cette architecture permet d'assurer un remplissage progressif de l'anode en lithium entre le substrat collecteur de courant et la couche d'électrolyte dense (« *Continuous plating/stripping behavior of solid-state lithium*
- 15 *metal anode in 3D ion-conductive framework* », PNAS, 10 April 2018). Cette matrice hôte, de porosité volumique de 50%, a été réalisée par coulage en bande d'une pâte contenant des particules d'électrolyte solide micrométriques de $\text{Li}_7\text{La}_{2,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Zr}_{1,75}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{12}$ et des particules de poly(méthyl méthacrylate). Les particules de poly(méthyl méthacrylate) sont intégrées uniquement en lieu et place de la future structure hôte. En effet pendant le
- 20 frittage à plus de 1000°C ces particules vont partir en phase gazeuse et ainsi contribuer à créer une porosité dans la structure. Les zones de la bande n'ayant pas de particules de poly(méthyl méthacrylate) vont fritter totalement et former un film dense, sans porosité, qui servira d'électrolyte solide. Du fait des températures de frittage très élevées, cette technique ne peut pas être mise en œuvre sur des substrats métalliques. Les connexions
- 25 électriques sont alors réalisées par métallisation de la surface du corps fritté. Cette technologie reste par conséquent très onéreuse à mettre en œuvre, l'épaisseur de l'électrolyte est importante, et la porosité est d'ordre micrométrique. Par ailleurs, les matériaux d'électrolytes solides de type grenat ne sont pas stables à plus de 4 V et ne peuvent pas être utilisés avec des cathodes pour faire des batteries dotées d'une forte
- 30 densité d'énergie. Ils sont en revanche stables au contact du lithium métallique, ce qui a permis dans le cadre de l'art antérieur précédemment décrit, de faire une cellule symétrique dans laquelle le dépôt (ou plating en anglais) de lithium est réalisé alternativement de chaque côté de l'électrolyte solide.

Avec cette architecture, il est possible d'obtenir des batteries avec une forte densité d'énergie. En effet, le lithium présente une capacité théorique de 3600 mAh/g soit 1900 mAh/cm³. La structure hôte ayant une porosité de 50 %, la densité de capacité volumique effective de l'anode est alors de 950 mAh/cm³. La capacité volumique de ce type d'architecture est à priori inférieure à celle des anodes en silicium. Cependant, même si les anodes en silicium présentent une capacité volumique théorique maximale de 4000 mAh/cm³, la variation de volume étant de 400%, elles doivent être utilisées avec plus de 80 % de porosité pour délivrer une telle capacité, ce qui donne au final une capacité volumique effective théorique de 1000 mAh/cm³; cette valeur est très proche de celle des structures hôtes du lithium. Ces structures hôtes sont par ailleurs plus fiables et peuvent être utilisées dans une architecture entièrement solide du fait de l'absence de variations de volumes durant les étapes de charge et de décharge. Les structures hôtes de l'art antérieur présentent une faible densité de puissance, ce qui est lié essentiellement à la relativement faible surface spécifique de l'anode.

15

La présente invention cherche à remédier 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 d'anodes qui soit simple, sûr, rapide, facile à mettre en œuvre, peu coûteux.

La présente invention vise également à proposer des anodes sûres ayant une structure mécanique stable, une bonne stabilité thermique et une durée de vie importante.

Un autre but de l'invention est de proposer des anodes pour des batteries de forte densité d'énergie et de puissance capables de fonctionner à température élevée sans problème de fiabilité, de court-circuit interne et sans risque d'incendie.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de fabrication facilement industrialisable à grande échelle d'une batterie non chargée comprenant un organe anodique selon l'invention.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de fabrication facilement industrialisable à grande échelle, simple, sûr, rapide, facile à mettre en œuvre et peu coûteux d'une batterie chargée en lithium métallique, comprenant une anode selon l'invention.

- Encore un autre but de l'invention est de proposer des batteries, notamment des batteries à ions de lithium, capables de stocker une forte densité d'énergie, de restituer cette énergie avec de une très forte densité de puissance, de résister à des températures élevées, d'avoir une durée de vie élevée et pouvant être encapsulées par des
- 5 revêtements déposés directement sur la batterie, de fine épaisseur, rigides et parfaitement étanches à la perméation des gaz de l'atmosphère.

Objets de l'invention

- Selon l'invention le problème est résolu par un organe anodique poreux, formé d'une
- 10 couche solide en matériau conducteur d'ions de lithium, comportant un réseau ouvert de porosité, qui est intégré dans une batterie à ions de lithium ; lors du premier chargement de la batterie, du lithium métallique se dépose au sein de ce réseau ouvert de porosité, pour transformer l'organe anodique en anode.

- 15 Un premier objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un organe anodique pour une batterie à ions de lithium conçue pour avoir une capacité supérieure à 1 mA h, ladite batterie comprenant au moins une cathode, au moins un électrolyte et au moins une anode,

ladite anode comprenant :

- 20
- ledit organe anodique, comprenant une couche poreuse disposée sur un substrat, de préférence sur une surface métallique d'un substrat, ladite couche poreuse présentant une porosité comprise entre 35% et 70% en volume, et
 - du lithium métallique chargé à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse,

ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- 25 (a) on approvisionne un substrat, et une suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules monodisperses d'au moins un premier matériau isolant électriquement et conducteur des ions de lithium de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 5 nm et 100 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen inférieur à 500 nm ;
- 30 (b) on dépose sur au moins une face dudit substrat une couche poreuse à partir de ladite suspension colloïdale approvisionnée à l'étape (a), par un procédé sélectionné dans le groupe formé par l'électrophorèse, par les procédés d'impression, notamment par jet d'encre ou par impression flexographique, par les procédés d'enduction et notamment par raclage, au rouleau, au rideau, à

travers une filière en forme de fente et par trempage-retrait, et par les technique de pulvérisation, sachant que ledit substrat peut être un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique de la batterie ou un substrat intermédiaire ;

- 5 (c) on sèche ladite couche poreuse obtenue à l'étape (b), de préférence sous un flux d'air, le cas échéant avant ou après avoir séparée ladite couche poreuse de son substrat intermédiaire, puis, optionnellement on effectue un traitement thermique de la couche séchée.

- 10 Avantageusement, lorsque le substrat est un substrat intermédiaire, on approvisionne aussi lors de l'étape (a)

- au moins une feuille électriquement conductrice pouvant servir de collecteur de courant de la batterie,
- une colle conductrice ou une suspension colloïdale comprenant des
- 15 nanoparticules monodisperses d'au moins un second matériau conducteur des ions de lithium de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 5 nm et 100 nm ;

- et après la séparation de ladite couche poreuse de son substrat intermédiaire, on effectue un traitement thermique de la couche poreuse, puis on dépose sur au moins une face, de préférence sur les deux faces, de ladite feuille électriquement conductrice, une couche
- 20 mince de colle conductrice ou une couche mince de nanoparticules à partir de la suspension colloïdale comprenant des nanoparticules monodisperses d'au moins un second matériau conducteur des ions de lithium, le second matériau conducteur des ions de lithium étant de préférence identique au premier matériau conducteur des ions de lithium ; puis on colle la couche poreuse sur ladite face, de préférence sur les deux faces
- 25 de ladite feuille électriquement conductrice.

- Avantageusement, la couche mince de colle conductrice ou une couche mince de nanoparticules à partir de la suspension colloïdale comprenant des nanoparticules monodisperses d'au moins un second matériau conducteur des ions de lithium présente une épaisseur inférieure à 2 μm , de préférence inférieure au micromètre, et plus
- 30 préférentiellement inférieure à 500 nm.

Avantageusement, le substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique présente une surface métallique.

- Avantageusement, lorsque ledit substrat est un substrat intermédiaire, ladite couche est séparée dudit substrat intermédiaire, pour former, après consolidation, une plaque
- 35 poreuse. Cette étape de séparation peut être réalisée avant ou après le séchage de la

couche obtenue à l'étape b). Ledit traitement thermique optionnel à l'étape (c) vise notamment l'élimination d'éventuels résidus organiques, la consolidation de la couche et/ou sa recristallisation. Ledit traitement thermique optionnel à l'étape (c) peut consister en plusieurs étapes de traitement thermique, notamment en une succession d'étapes de traitement thermique. Ledit traitement thermique optionnel à l'étape (c) peut comprendre

5 une première étape permettant le déliantage, i. l'élimination de résidus organiques et une seconde permettant la consolidation de la couche poreuse.

Avantageusement, après l'étape (c), on dépose, de préférence par la technique de dépôt de couches atomiques ALD (Atomic Layer Deposition) ou par voie chimique en solution

10 CSD (Chemical Solution Deposition), lors d'une étape (d) une couche d'un matériau lithophile sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse.

Avantageusement, le matériau lithophile est choisi parmi le ZnO, Al, Si, Cu, CuO.

Avantageusement, le substrat métallique est choisi parmi les feuillards de cuivre, de nickel, de molybdène, de tungstène, de niobium, de chrome, les feuillards d'alliage

15 comprenant au moins des éléments précédemment cités.

Avantageusement, le diamètre primaire desdites nanoparticules monodisperses est compris entre 10 nm et 50 nm, de préférence entre 10 nm et 30 nm.

Dans un mode de réalisation, le diamètre moyen des pores de la couche poreuse est compris entre 2 nm et 500 nm, de préférence compris entre 2 nm et 250 nm, plus

20 préférentiellement compris entre 2 nm et 80 nm, encore plus préférentiellement compris entre 6 nm et 50 nm, et encore plus préférentiellement entre 8 nm et 30 nm.

Avantageusement, le diamètre moyen des pores de la couche poreuse est compris entre 2 nm et 50 nm, de préférence compris entre 2 nm et 30 nm.

Avantageusement, la couche poreuse présente une porosité d'environ 50 % en volume.

25 Avantageusement, ledit matériau conducteur des ions de lithium est sélectionné dans le groupe formé par :

- 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 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que le

30 $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ou le $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$; 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 $\text{M}=\text{Al}$ et/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 de ces trois éléments 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 $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y $0 \leq x \leq 0,8$; le

35 $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 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 de ces trois éléments 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 $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y 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
- 5 $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 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 éléments ;
- 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 de ces trois éléments 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
 - 10 $\text{M} = \text{Al}$ ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y 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 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{BO}_3)_3$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{BO}_3)_3$ ou le $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{BO}_3)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{BO}_3)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{B}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3)_3$ 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 $0 < x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$
 - 15 avec $\text{M} = \text{Al}$ et/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 de ces trois éléments 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 $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{B}_{3-y}\text{O}_9$ 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 $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{B}_{3-y}\text{O}_9$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois
 - 20 éléments et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{B}_{3-z}\text{O}_9$ avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ 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 éléments ;
 - 25 ○ les oxynitrures, de préférence choisis parmi $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ et le $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ 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 $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,84 \leq x \leq 0,94$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,13 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$;
 - 30 ○ 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'oxynitrides de lithium de phosphore ;
- les composés lithiés à base d'oxynitride de lithium, de phosphore et de silicium appelés « LiSiPON », et en particulier le $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.28}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$;
 - 5 ○ les oxynitrides de lithium de types LiPON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB (ou B, P et S représentent respectivement le bore, le phosphore et le soufre);
 - les oxynitrides de lithium de type LiBSO tels que $(1-x)\text{LiBO}_2 - x\text{Li}_2\text{SO}_4$ avec $0,4 \leq x \leq 0,8$;
 - 10 ○ 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-pérovskite 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 ;
 - 15 $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ 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 ;
 - 20 $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ 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 $0 \leq z \leq 1$.
- 25 On préfère utiliser les phosphates contenant exclusivement des dopants métalliques à base de Zr, Sc, Y, Al, Ca, B et/ou éventuellement de Ga, les borates contenant exclusivement des dopants métalliques à base de Zr, Sc, Y, Al, Ca, B et/ou éventuellement de Ga, ou encore les matériaux comprenant des mélanges de phosphates et de borates comme ceux cités ci-dessus, car ces matériaux sont stables à la fois au
- 30 potentiel de fonction des anodes comprenant du lithium métallique et des cathodes. L'utilisation de ce type de matériaux permet de faire des structures hôtes stables dans le temps, qui ne se dégradent pas. Par ailleurs, les phosphates ont des bas points de fusion et la coalescence partielle par frittage de ces matériaux (appelée ci-après phénomène de « necking ») peut être fait à relativement basse température, surtout lorsque les particules
- 35 sont nanométriques, ce qui représente un avantage économique additionnel.

Plus particulièrement, on préfère utiliser les phosphates de type $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ou $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,6}\text{Ca}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$; $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ 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 $\text{M}^3 = \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces éléments, car ces phosphates sont encore plus stables à la fois au potentiel de fonctionnement des anodes comprenant du lithium métallique et des cathodes. L'utilisation de ces derniers matériaux permet de faire des structures hôtes particulièrement stables dans le temps, qui ne se dégradent pas. Par ailleurs, ces phosphates ont des bas points de fusion et la coalescence partielle par frittage de ces matériaux peut être fait à relativement basse température, surtout lorsque les particules sont nanométriques, ce qui présente un avantage économique.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'une anode se trouvant à l'intérieur d'une batterie à ions de lithium conçue pour avoir une capacité supérieure à 1 mA h, ladite batterie comprenant au moins une cathode, au moins un électrolyte et au moins une anode, ladite anode comprenant un organe anodique susceptible d'être fabriqué par le procédé selon l'invention, ledit procédé de fabrication de l'anode étant caractérisé en ce que l'on charge les pores de ladite couche poreuse en lithium métallique lors de la première charge de la batterie. Le chargement des pores de ladite couche poreuse en lithium métallique se fait, de préférence, durant la charge de la batterie.

Un autre objet de l'invention concerne un organe anodique pour une batterie à ions de lithium conçue pour avoir une capacité supérieure à 1 mA h, susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention. Avantageusement, l'organe anodique selon l'invention ne contient pas de composés organiques.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'une batterie à ions de lithium non chargée conçue pour avoir une capacité supérieure à 1 mA h, mettant en œuvre le procédé de fabrication d'un organe anodique selon l'invention et comprenant les étapes :

- (1) Préparation d'un organe anodique disposé sur un substrat, de préférence sur un substrat métallique, ou collé sur une feuille électriquement conductrice, ledit substrat ou ladite feuille électriquement conductrice pouvant servir de collecteur de courant de la batterie ;

- (2) Préparation d'une cathode sur un substrat, qui peut être un substrat métallique pouvant servir de collecteur de courant de la batterie ;
- (3) Dépôt d'une suspension colloïdale de particules d'électrolyte solide sur l'anode et/ou sur la cathode, suivi d'un séchage ;
- 5 (4) Empilement face-à-face de l'organe anodique et de la cathode, suivi d'un thermopressage.

- Les étapes (1) et (2) peuvent éventuellement être inversées ou être effectuées en parallèle. A l'étape (2) la cathode peut être obtenue de différentes manières. Il peut s'agir d'une cathode entièrement solide, déposée par exemple sous vide ; l'épaisseur de ces cathodes est en pratique limitée par leur résistivité. Ladite cathode peut aussi être une cathode comportant des polymères chargés en sel de lithium ou mélangés à des électrolytes liquides contenant un sel de lithium, ainsi que des poudres de matériaux actifs (matériaux de cathode) et des charges conductrices. Ladite cathode peut aussi être une cathode mésoporeuse, entièrement solide, à base de nanoparticules de matériaux actifs qui ont subi une consolidation thermique pour créer un réseau de mésoporesité ouverte au sein d'un réseau solide, conducteur d'ions de lithium, formé par la coalescence de particules solides lors de leur consolidation thermique ; ce réseau solide peut être recouvert d'une couche nanométrique d'un matériau conducteur électronique qui tapisse toute la porosité ouverte.
- 20 Le besoin de déposer cette fine couche de conducteur électronique dépend de l'épaisseur de l'électrode : Si l'électrode est très fine, cette couche n'est pas nécessaire. Dans un mode de réalisation avantageux on utilise une cathode épaisse, mésoporeuse, partiellement frittée, et tapissée d'une nanocouche d'un conducteur électronique.
- 25 Ladite cathode mésoporeuse, qui est utilisée dans un mode de réalisation préféré de la batterie selon l'invention, peut ensuite être imprégnée par un électrolyte, qui peut être sélectionné dans le groupe formé par : les électrolytes composés d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium ; les électrolytes composés d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ; les mélanges d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ; les polymères rendus conducteurs ioniques par l'ajout d'au moins un sel de lithium ; et les polymères rendus conducteurs ioniques par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la phase polymère, soit dans la structure mésoporeuse ; sachant que lesdits polymères sont de préférence sélectionnés dans le groupe formé par le
- 35 poly(éthylène oxyde) abrégé PEO, le poly(propylène oxyde) abrégé PPO, le

polydiméthylsiloxane abrégé PDMS, le polyacrylonitrile PAN, le poly(méthacrylate de méthyl) abrégé PMMA, le poly(vinyl chloride) abrégé PVC, le poly(fluorure de vinylidène) abrégé PVDF, le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène, le poly(acide acrylique) abrégé PAA.

- 5 A l'étape (2) ladite cathode peut aussi être un sous-ensemble cathode + électrolyte solide préalablement imprégné d'un électrolyte liquide, tel qu'un liquide ionique.

Dans un mode de réalisation de ce procédé, on procède de la manière suivante :

(i) Approvisionnement

- 10 - d'une couche de cathode disposée sur un substrat, de préférence sur un substrat métallique, ledit substrat pouvant servir de collecteur de courant de la batterie ;
- 15 - d'une suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules monodisperses d'au moins un premier matériau isolant électriquement et conducteur des ions de lithium de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 5 nm et 100 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen inférieur à 500 nm ;
- 20 - d'au moins un substrat, ledit substrat pouvant être un substrat métallique pouvant servir de collecteur de courant de la batterie ou être un substrat intermédiaire ;
- 25 - lorsqu'un substrat intermédiaire est approvisionné, approvisionnement
- d'au moins une feuille électriquement conductrice pouvant servir de collecteur de courant de la batterie,
 - d'une colle conductrice ou d'une suspension colloïdale comprenant des nanoparticules monodisperses d'au moins un second matériau
- conducteur des ions de lithium de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 5 nm et 100 nm ;

- 30 (ii) Dépôt d'au moins une couche poreuse, par électrophorèse, par le procédé d'impression par jet d'encre, par raclage, par pulvérisation, par impression flexographique, par enduction au rouleau, par enduction au rideau ou par dip-coating, à partir de ladite suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules monodisperses du au moins premier matériau conducteur des ions de lithium sur ledit substrat et/ou sur ladite couche de cathode ;

- 35 (iii) Séchage de la couche ainsi obtenue à l'étape (ii), le cas échéant avant ou après avoir séparée la couche de son substrat intermédiaire, suivi optionnellement d'un

traitement thermique, de préférence sous atmosphère oxydante, de la couche séchée obtenue,

- 5 a. et lorsqu'un substrat intermédiaire est employé, dépôt sur au moins une face, de préférence sur les deux faces, de ladite feuille électriquement conductrice, d'une couche mince de colle conductrice ou d'une couche mince de nanoparticules à partir de la suspension colloïdale comprenant des nanoparticules monodisperses d'au moins un second matériau conducteur des ions de lithium le second matériau conducteur des ions de lithium étant de préférence identique au premier matériau conducteur des ions de lithium ;
- 10 b. suivi du collage de la couche poreuse sur ladite face, de préférence sur les deux faces de ladite feuille électriquement conductrice ;
- (iv) Optionnellement, déposition par la technique de dépôt de couches atomiques ALD d'une couche d'un matériau lithiophile sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse obtenue à l'étape (iii) ;
- 15 (v) Optionnellement, déposition d'une couche d'électrolyte solide sur la couche de cathode et/ou sur la couche poreuse obtenue à l'étape (iii) et/ou l'étape (iv), ladite couche d'électrolyte solide étant obtenue à partir de matériaux d'électrolyte ayant une conductivité électronique inférieures à 10^{-10} S/cm, de préférence inférieure à 10^{-11} S/cm, stables électrochimiquement au contact du lithium métallique et au potentiel
- 20 de fonctionnement des cathodes, ayant une conductivité ionique supérieure à 10^{-6} S/cm, préférentiellement supérieure à 10^{-5} S/cm et ayant une bonne qualité de contact ionique entre l'électrolyte solide et la couche poreuse ;
- (vi) Séchage de la couche ainsi obtenue à l'étape (v) ;
- (vii) Réalisation d'un empilement comprenant une succession alternée des couches de
- 25 cathode et poreuse, de préférence décalées latéralement ;
- (viii) Pressage à chaud de l'empilement obtenu à l'étape (vii) de manière à juxtaposer les films obtenus à l'étape (v) présents sur les couches d'anode et de cathode, et à obtenir un empilement assemblé.
- 30 Les mêmes remarques que celles faites sur l'étape (2) ci-dessus s'appliquent à l'étape (i).
A l'étape (iii) ledit traitement thermique optionnel permet notamment l'élimination d'éventuels résidus organiques, la consolidation de la couche et/ou sa recristallisation.
A l'étape (v) la déposition d'une couche d'électrolyte solide peut être réalisée par tout autre moyen approprié, par exemple à partir d'une suspension de nanoparticules cœur-

écorce comprenant des particules d'un matériau pouvant servir comme électrolyte solide, sur lesquelles se trouvent greffées une écorce en polymère. Ce polymère est de préférence le PEO, mais peut être plus généralement sélectionné dans le groupe formé par : PEO, PPO, PDMS, PAN, PMMA, PVC, PVDF, poly(fluorure de vinylidène-co-
5 hexafluoropropylène, le poly(acide acrylique).

Dans un mode de réalisation particulier, après l'étape (viii), et également après l'étape (4) décrite ci-dessus:

- on dépose successivement, de manière alternée, sur l'empilement assemblé, un système d'encapsulation,
- 10 - on met à nu, par tout moyen, les connexions anodiques et cathodiques de l'empilement assemblé ainsi encapsulé,
 - on ajoute au niveau où les connexions cathodiques, respectivement anodiques sont apparentes des terminaisons (contacts électriques).

Ces zones de contact électrique sont, de préférence, disposées sur des côtés opposés de
15 l'empilement de la batterie pour collecter le courant. Les connexions sont métallisées à l'aide de techniques connues de l'homme du métier, de préférence par immersion dans une résine conductrice et / ou un bain d'étain en fusion, de préférence dans une résine époxy conductrice et / ou un bain d'étain en fusion.

Les terminaisons peuvent être réalisées sous forme d'une seule couche métallique,
20 d'étain par exemple ou encore être constituées de multicouches. De préférence, les terminaisons sont constituées, aux abords des connexions cathodique et anodique, d'un premier empilement de couches comprenant successivement une première couche de polymère conducteur, tel qu'une résine chargée en particules électriquement conductrices, notamment une résine chargée à l'argent, d'une seconde couche de nickel
25 déposée sur la première couche et d'une troisième couche d'étain déposée sur la deuxième couche. Les couches de nickel et d'étain peuvent être déposées par des techniques d'électrodéposition.

Dans ce complexe à trois couches, les particules électriquement conductrices de la résine chargée en particules électriquement conductrices peuvent être de taille micronique et/ou
30 nanométrique. Elles peuvent être constituées de métaux, alliages, carbone, graphite, carbures et/ou nitrures conducteurs ou un mélange de ces composés.

Dans ce complexe à trois couches, la couche de nickel protège la couche de polymère pendant les étapes d'assemblage par soudure, et la couche d'étain assure la soudabilité de l'interface de la batterie.

Les terminaisons permettent de reprendre les connexions électriques positives et négatives sur les faces supérieures et inférieures de la batterie. Ces terminaisons permettent de réaliser les connexions électriques en parallèle entre les différents éléments de batterie. Les connexions cathodiques sortent, de préférence, sur un côté

5 latéral de la batterie, et les connexions anodiques sont disponibles, de préférence, sur l'autre côté latéral.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'une batterie chargée d'une capacité supérieure à 1 mA h, mettant en œuvre le procédé de fabrication d'une

10 batterie non chargée selon l'invention, comprenant une étape additionnelle de chargement des pores de la couche poreuse en lithium métallique lors de la première charge de la batterie non chargée.

Un autre objet de l'invention concerne une anode susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention, ladite anode comprenant une couche poreuse d'un matériau

15 conducteur des ions lithium, présentant une porosité comprise entre 35% et 70% en volume, déposée sur un substrat métallique, et du lithium métallique chargé à l'intérieur des pores de la couche poreuse, ladite anode se trouvant à l'intérieur d'une batterie à ions de lithium.

Avantageusement, l'anode selon l'invention ne contient pas de composés organiques.

20 Un autre objet de l'invention concerne une batterie à ions de lithium non chargée d'une capacité supérieure à 1 mA h comprenant au moins un organe anodique selon l'invention.

Un autre objet de l'invention concerne une batterie à ions de lithium avec une capacité supérieure à 1 mA h, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une anode selon l'invention ; l'épaisseur de cette anode est avantageusement inférieure à 20 μm .

25 L'épaisseur de cette anode peut aussi être supérieure à 20 μm , notamment dans le cas des batteries de forte capacité.

Une telle batterie comporte avantageusement encore

- un électrolyte solide constitué de nanoparticules d'un conducteur d'ions de lithium, qui peut être de type NASICON, lesdites nanoparticules étant enrobés d'une phase

30 polymère d'une épaisseur inférieure à 150 nm, de préférence inférieure à 100 nm et encore plus préférentiellement inférieure à 50 nm, ladite phase polymère étant de préférence sélectionnée dans le groupe formé par le poly(éthylène oxyde) abrégé PEO, le poly(propylène oxyde) abrégé PPO, le polydiméthylsiloxane abrégé PDMS, le polyacrylonitrile PAN, le poly(méthacrylate de méthyl) abrégé PMMA, le poly(vinyl

35 chloride) abrégé PVC, le poly(fluorure de vinylidène) abrégé PVDF, le poly(fluorure de

- vinylidène-co-hexafluoropropylène, le poly(acide acrylique) abrégé PAA ; l'épaisseur de cet électrolyte solide est de préférence inférieure à 20 μm , et encore plus préférentiellement inférieure à 10 μm ;
- une cathode entièrement solide comportant un réseau mésoporeux continu en oxyde lithié mésoporeux (ce réseau continu est formé par coalescence (necking) de nanoparticules primaires), revêtu d'une nanocouche d'un matériau conducteur électronique tel que le carbone ; la mésoporosité de cette cathode est de préférence comprise entre 25 % et 50 % en volume, et elle est remplie d'une phase conductrice d'ions de lithium.
- 10 Dans cette batterie, la capacité surfacique de l'anode est avantageusement supérieure à celle de la cathode.
- Ladite batterie est avantageusement encapsulée par un système d'encapsulation qui comprend une première couche de polymère, suivi d'une deuxième couche isolante inorganique, cette séquence pouvant être répétée plusieurs fois. Ladite couche polymérique peut être choisie notamment parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines époxy, le polyamide et/ou un mélange de ceux-ci. Ladite couche inorganique peut être choisie notamment parmi les céramiques, les verres, les vitrocéramiques, qui sont avantageusement déposés par ALD ou HDPCVD.
- 15 Une telle batterie présente avantageusement une densité d'énergie volumique supérieure à 900 Wh/litre.

Brève description des figures

- Les figures 1 à 7 illustrent différents aspects de modes de réalisation de l'invention, sans pour autant limiter sa portée.
- 25 [Fig. 1] illustre de manière schématique des nanoparticules avant traitement thermique.
- [Fig. 2] illustre de manière schématique des nanoparticules après traitement thermique, et en particulier le phénomène du « necking ».
- [Fig. 3] représente de manière schématique, une vue de face avec arrachement d'une batterie comprenant un organe anodique / une anode selon l'invention et faisant
- 30 apparaître la structure de la batterie comprenant un assemblage de cellules élémentaires recouvert par un système d'encapsulation et des terminaisons.
- [Fig. 4] est une vue de face avec arrachement d'une batterie, illustrant à plus grande échelle le détail III d'un organe anodique disposé sur un substrat servant de collecteur de courant.

[Fig. 5] est une vue en perspective, illustrant une batterie conforme à l'invention, qui est susceptible d'être obtenue selon une variante avantageuse de l'invention.

[Fig. 6] comprend les figures 6A, 6B et 6C. Ces figures sont des vues en coupe, selon la ligne XVI-XVI indiquée sur la figure 5 illustrant une batterie conforme à l'invention, qui est susceptible d'être obtenue notamment selon le procédé des figures précédentes et dont les premier et second passages ménagés sur cette batterie sont remplis par des moyens conducteurs destinés à réaliser la connexion électrique entre les cellules de la batterie.

[Fig. 7] est une vue en coupe illustrant une batterie conforme à l'invention, qui comprend les moyens conducteurs destinés à réaliser la connexion électrique entre les cellules de la batterie et un système d'encapsulation.

Liste des repères utilisés sur les figures :

	1, 100, 1100	Batterie
	11	Couche d'un substrat servant de collecteur de courant
15	12	Couche d'un matériau actif d'anode / Organe anodique selon l'invention
	13	Couche d'un matériau d'électrolyte solide
	21	Couche d'un substrat servant de collecteur de courant
	22	Couche d'un matériau actif de cathode
	23	Couche d'un matériau d'électrolyte solide
20	30	Système d'encapsulation
	40	Terminaison
	45	Zone de soudure entre la couche poreuse et le substrat
	46	Pore
	47	Couche lithiophile déposée sur la surface accessible des électrodes
25	48	Couche lithiophile déposée sur la surface accessible du substrat
	50	Connexions anodiques et/ou cathodiques
	51	Premier trou débouchant réalisé dans le corps principal de la cathode
	52	Second trou débouchant réalisé dans le corps secondaire de la cathode
	56	Ruban de matière cathodique séparant le trou 51 du bord latéral libre
30	57	Ruban de matière cathodique séparant le trou 52 du bord latéral libre
	61	Premier passage débouchant
	63	Second passage débouchant

	71, 71', 71''	Moyen conducteur cathodique
	73, 73', 73''	Moyen conducteur anodique
	75	Zone de connexion anodique
	76	Zone de connexion cathodique
5	80	Système d'encapsulation
	90	Terminaison
	91	Première couche de polymère conducteur des terminaisons
	75, 75'	Zone de connexion anodique
	76, 76'	Zone de connexion cathodique
10	92	Seconde couche de nickel des terminaisons
	93	Troisième couche d'étain des terminaisons
	1101, 1102	Premier et deuxième bord latéral
	1103, 1104	Premier et deuxième bord longitudinal
	1110	Couche de cathode
15	1111, 1112	Corps principal / corps secondaire de la cathode 1110
	1113	Espace libre entre 1111 et 1112
	1130	Couche de l'organe anodique
	1131, 1132	Corps principal / corps secondaire de l'organe anodique 1130
	1133	Espace libre entre 1131 et 1132
20	L1112	Largeur du corps secondaire 1112
	L1113	Largeur de l'espace libre entre 1111 et 1112
	X100, Y100	Axes médians longitudinal / latéral de la batterie

Description détaillée

25 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.

Par « liquide ionique » on entend tout sel liquide isolant électriquement, apte à transporter des ions, 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, 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 nm), à savoir une taille comprise entre 2 nm et 50 nm. Cette terminologie correspond à
5 celle adoptée par IUPAC (cf. « Compendium of Chemical Terminology, Gold Book », version 2.3.2 (2012-08-19), 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 tels que définis ci-dessus présentent des dimensions nanométriques au sens de la définition des nanoparticules, sachant les pores de tailles inférieures à celles
10 des mésopores sont appelées par l'homme du métier des « micropores », toujours selon IUPAC.

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. paru dans la collection « *Techniques de l'Ingénieur* », traité Analyse et
15 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, ces mésopores contribuent de manière significative au volume poreux total ; cet état de fait est traduit par
20 l'expression « couche mésoporeuse de porosité mésoporeuse supérieure à X % en volume » utilisée dans la description ci-dessous.

Le terme « agrégat » signifie, selon les définitions de l'IUPAC un assemblage faiblement lié de particules primaires. En l'occurrence, ces particules primaires sont des nanoparticules présentant un diamètre qui peut être déterminé par microscopie
25 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 métier.

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

On utilise dans le cadre de la présente invention le terme « anode » pour désigner l'électrode négative, sachant qu'au sein d'une batterie secondaire, les réactions électrochimiques qui se déroulent aux électrodes sont réversibles, et la borne négative (anode) de la batterie peut devenir la cathode lors de la recharge de la batterie.

35

2 Préparation des suspensions de nanoparticules d'un matériau isolant électriquement et conducteur des ions de lithium

Dans le cadre de la présente invention il est préférable de ne pas préparer ces suspensions de nanoparticules à partir de nanopoudres sèches. On peut
5 préférentiellement les préparer par nano-broyage de poudres en phase humide. Dans un autre mode de réalisation de l'invention les nanoparticules sont préparées en suspension directement par précipitation. La synthèse de nanoparticules par précipitation permet d'obtenir des nanoparticules primaires de taille très homogène avec une distribution de
10 taille unimodale i.e. très resserrée et monodisperse, de bonne pureté. Ces nanoparticules primaires synthétisées par précipitation peuvent montrer une bonne cristallinité après leur dépôt, ou peuvent développer une bonne cristallinité après un traitement thermique approprié de la couche.

L'utilisation de ces nanoparticules de taille très homogène et de distribution étroite permet d'obtenir après dépôt une couche poreuse de porosité contrôlée et ouverte, une couche
15 poreuse dont la taille des pores est homogène, et d'accroître, *in fine*, la capacité de l'anode selon l'invention. En effet, la capacité de l'anode selon l'invention dépend de la porosité de la couche poreuse de l'organe anodique. Plus la porosité de la couche est importante, plus il y aura de la place au sein des pores de cette couche pour le dépôt ultérieur du lithium. La couche poreuse obtenue après dépôt de ces nanoparticules
20 présente peu, de préférence, ne présente pas de pores fermés. Plus précisément, la porosité de cette couche doit être la plus grande possible, et doit être une porosité ouverte ; c'est cette porosité ouverte qui assure la continuité électrique du lithium métallique qui se dépose au sein de l'organe anodique poreux lors du chargement de la batterie. Le fait d'utiliser des nanoparticules primaires de taille monodisperse confère à la
25 couche poreuse obtenu après dépôt de ces particules une porosité parfaitement homogène au sein de la structure hôte ainsi qu'une épaisseur des zones solides de matériau conducteur d'ions de lithium très homogène au sein de la structure hôte. La taille moyenne des pores au sein de la structure hôte selon l'invention est homogène, i.e. la valeur moyenne de la taille des pores ne dépend pas de sa distance par rapport à une
30 des deux interfaces de la couche poreuse.

Cette structure permet d'éviter d'avoir des zones locales avec des tailles de particules d'électrolyte solides plus importantes, pouvant modifier l'homogénéité du dépôt du lithium métallique dans la structure. La grande surface spécifique liée à la porosité de la structure
35 hôte selon l'invention, permet de réduire les densités de courant lors du dépôt et lors de

l'extraction du lithium. Ces faibles densités de courant contribuent à limiter les pertes de capacités pendant le cyclage de la batterie. La qualité et la reproductibilité du processus de dépôt / extraction du lithium est d'autant mieux contrôlé dans une structure hôte selon l'invention que la surface spécifique de la structure hôte est importante, sa porosité est

5 homogène et l'épaisseur des zones solides de matériau conducteur d'ions de lithium est très homogène au sein de la structure hôte.

Dans un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention les nanoparticules sont préparées directement à leur taille primaire par synthèse hydrothermale ou solvothermale ; cette technique permet d'obtenir des nanoparticules avec une distribution

10 de taille très étroite, appelées « nanoparticules monodisperses ». La taille de ces nanopoudres / nanoparticules non agrégées ou non agglomérées est appelée la taille primaire. Elle est avantageusement comprise entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 80 nm ; cela favorise lors des étapes de procédé ultérieures la formation d'un réseau mésoporeux interconnecté à conduction ionique, grâce au phénomène de

15 « necking » décrit ci-après.

Cette suspension de nanoparticules monodisperses peut être réalisée en présence de ligands ou de stabilisants organiques de manière à éviter l'agrégation, voire l'agglomération des nanoparticules, ce qui permet de mieux en contrôler leur taille. L'ajout

20 de ligands ou de stabilisants dans le milieu réactionnel, en quantité suffisante, permet de contrôler le niveau d'agglomération, voire de supprimer la formation d'agglomérats.

Cette suspension de nanoparticules monodisperses peut être purifiée pour enlever tous les ions potentiellement gênants. En fonction du degré de purification elle peut ensuite être traitée spécialement pour former des agrégats ou des agglomérats d'une dimension

25 contrôlée. Plus précisément, la formation d'agrégats ou d'agglomérats peut résulter de la déstabilisation de la suspension provoquée notamment par des ions, par l'accroissement de l'extrait sec de la suspension, par changement du solvant de la suspension, par l'ajout d'agents de déstabilisation.

Si la suspension n'a pas été totalement purifiée la formation des agrégats ou des agglomérats peut se faire toute seule de manière spontanée ou par vieillissement. Cette

30 manière de procéder est plus simple car elle implique moins d'étapes de purification, mais il est plus difficile de contrôler la taille des agrégats ou des agglomérats. Un des aspects essentiels pour la fabrication des organes anodiques et des anodes selon l'invention consiste à bien maîtriser la taille des particules primaires des matériaux conducteurs des

35 ions de lithium employés et leur degré d'agrégation ou d'agglomération.

Si la stabilisation de la suspension de nanoparticules intervient après la formation d'agglomérats, ces derniers resteront sous forme d'agglomérats ; la suspension obtenue pourra être utilisée pour faire des dépôts mésoporeux.

5 C'est cette suspension d'agrégats ou d'agglomérats de nanoparticules qui est ensuite utilisée pour déposer par électrophorèse, par le procédé d'impression par jet d'encre ci-après « ink-jet », par pulvérisation, par impression flexographique, par raclage ci-après « doctor blade », par enduction au rouleau, par enduction au rideau, par slot-die coating, ou par dip-coating les couches poreuses, de préférence mésoporeuses, selon l'invention.

10 La couche poreuse, de préférence mésoporeuse, entièrement solide, sans composants organiques, de l'organe anodique, aussi appelée structure hôte, est obtenue par la déposition d'agglomérats et/ou agrégats de nanoparticules de matériaux conducteurs des ions de lithium. Les tailles des particules primaires constituant ces agglomérats et/ou agrégats sont de l'ordre du nanomètre ou dizaine de nanomètres, et les agglomérats et/ou agrégats contiennent au moins 4 particules primaires.

15 Le fait d'utiliser des agglomérats de quelques dizaines voire centaines de nanomètres de diamètres plutôt que des particules primaires, non agglomérées avec chacune une taille de l'ordre du nanomètre ou de la dizaine de nanomètre permet d'accroître les épaisseurs de dépôt. Les agglomérats ont avantageusement une taille inférieure à environ 500 nm.

20 Le frittage des agglomérats de taille supérieure à cette valeur ne permettrait pas d'obtenir un film continu mésoporeux. Dans ce cas, il est observé deux tailles de porosité différente dans le dépôt, à savoir une porosité entre agglomérats et une porosité à l'intérieur des agglomérats.

25 Le fait d'utiliser des nanoparticules primaires de taille monodisperse confère à la couche poreuse obtenue après dépôt de ces particules une structure homogène ; la taille des pores est homogène dans toute la structure hôte (i.e. sa valeur moyenne ne dépend pas de sa distance par rapport à une des deux interfaces de la couche poreuse) et l'épaisseur des zones solides de matériau conducteur d'ions de lithium très homogène dans toute la couche de la structure hôte.

30 Cette structure homogène est essentielle ; elle permet, lors de son utilisation ultérieure comme anode, d'éviter la formation de dendrites dans la couche poreuse, de préférence mésoporeuse. Sa très grande surface spécifique réduit considérablement les densités locales de courants dans l'anode utilisant cette couche poreuse, ce qui favorise une
35 nucléation et une déposition homogène du lithium métallique. En effet, une anode comprenant une couche poreuse élaborée à partir de nanoparticules de diamètre primaire

- moyen D_{50} nettement supérieure à 100 nm ou présentant un diamètre moyen de pores supérieur à 100 nm, peut présenter une grande variation de densité de courant locale et une densité de courant élevée ; cette variation est d'autant plus importante quand la distribution en taille des particules utilisées pour réaliser la couche poreuse est
- 5 polydisperse. Lorsque la taille des pores est supérieure à 500 nm, de préférence supérieure au micromètre, le lithium métallique déposé au centre de la porosité de la couche poreuse risque de rester « confiné » au centre de la porosité pendant la décharge de la batterie. Ce lithium « confiné » ne participe pas aux cycles de charge/décharge de l'anode et représente autant de perte de capacité en cyclage, surtout à forts courants.
- 10 Lors des décharges de la batterie, le lithium initial rentrant dans l'anode est celui se situant à la surface de l'électrode. Plus le lithium se trouve, à proximité des surfaces d'échange, en quantité importante, plus le risque d'avoir du lithium « confiné » « inactif » est réduit. Ce risque est d'autant plus réduit que la densité de courant locale de stripping est faible. Avec les grandes surfaces spécifiques des anodes selon l'invention, les
- 15 densités de courant à l'interface entre la structure hôte et le lithium sont faibles, mais multipliés par la très grande surface de l'électrode, cela permet, malgré tout, d'avoir des batteries très puissantes.
- Par ailleurs, l'équilibrage des résistances de diffusion dans cette structure est optimal ; il n'y a pas de risques de concentrer localement des courants ou des dépôts de lithium
- 20 métallique dans la structure hôte et *in fine* de dégrader la structure hôte. Par ailleurs, ce risque est supprimé par la très forte surface spécifique qui permet de réduire localement la densité de courant de dépôt. Cette structure permet de garantir un front de diffusion du lithium depuis l'interface avec le collecteur vers l'électrolyte solide. En l'absence de défauts, c'est bien le gradient de potentiel qui pilote le front de progression du lithium
- 25 dans la structure. Bien que les densités de courant soient réduites au niveau de l'interface lithium / structure hôte, la puissance de la batterie n'est pas affectée. Bien au contraire, cette architecture permet des fonctionnements à haute puissance.
- Par ailleurs, la couche poreuse de l'organe anodique selon l'invention est isolante électriquement ; c'est le lithium métallique, qui en se déposant, va transformer cette
- 30 couche poreuse en anode ; i.e. rendre cette couche poreuse conductrice.
- Comme la couche poreuse selon l'invention est isolante électriquement, il se crée naturellement, lors de son chargement en lithium métallique, un gradient de potentiel dans l'anode. Le lithium, étant conducteur électrique, va ainsi se déposer au contact du collecteur de courant anodique, là où le potentiel est le plus bas. Le lithium va ainsi
- 35 remplir les porosités de l'électrode depuis l'interface avec le collecteur anodique en direction de l'interface avec l'électrolyte solide. Ceci va créer dans la structure anodique,

un front de progression du lithium de l'interface proche du collecteur de courant vers la zone proche de l'électrolyte solide.

Afin d'assurer le passage du courant, il est important d'avoir un bon contact entre le lithium déposé et le collecteur de courant.

5

Par ailleurs, comme la capacité de nos anodes est supérieure à celle de la cathode, la partie supérieure des pores de la structure hôte de l'anode resteront toujours vides lors des cycles de charge et de décharge de la batterie comprenant une telle anode. Il n'y a ainsi plus de risques de déposition du lithium sous forme de dendrites dans l'électrolyte solide car l'électrolyte solide ne sera jamais au contact du lithium métallique.

10

Par ailleurs, on observe que lors du séchage des dépôts de nanoparticules sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, des fissures apparaissent dans la couche. On constate que l'apparition de ces fissures dépend essentiellement de la taille des particules, de la compacité du dépôt et de son épaisseur. Cette épaisseur limite de fissuration est définie par la relation suivante :

15

$$h_{\max} = 0,41 [(GMA_{\text{rcp}}R^3)/2\gamma]$$

où $h_{\max}$ désigne l'épaisseur critique, G le module de cisaillement des nanoparticules, M le nombre de coordination, A_{rcp} la fraction volumique de nanoparticules, R le rayon des particules et γ la tension interfaciale entre le solvant et l'air.

20

Il s'ensuit que l'utilisation d'agglomérats, mésoporeux, constitués de nanoparticules primaires au moins dix fois plus petites que la taille de l'agglomérat, permet d'accroître considérablement l'épaisseur limite de fissuration des couches. De la même manière, il est possible d'ajouter quelques pourcents d'un solvant à plus faible tension de surface (tel que l'alcool isopropylique (abrégé IPA)) dans l'eau ou l'éthanol afin d'améliorer la mouillabilité et l'adhérence du dépôt, et pour réduire le risque de fissuration. Afin d'accroître les épaisseurs de dépôt tout en limitant voire en supprimant l'apparition de fissures, il est possible d'ajouter des liants, des dispersants. Ces additifs et solvants organiques peuvent être éliminés par un traitement thermique sous air, tel que par déliantage, lors d'un traitement de frittage ou lors d'un traitement thermique réalisé préalablement au traitement de frittage.

25

30

Par ailleurs, pour la même taille de particules primaires, il est possible durant leur synthèse par précipitation de modifier la taille des agglomérats en modulant la quantité de ligands (ex. polyvinylpyrrolidone, PVP) dans le réacteur de synthèse. Il est aussi possible

35

après leur synthèse, d'ajouter au moins un stabilisant dans la suspension de nanoparticules, de préférence dans une concentration massique comprise entre 5 et 15 % pour 100 % de nanoparticules. Ainsi, l'utilisation de stabilisants, permet avantageusement de réaliser une encre contenant des agglomérats homogènes en taille. Ces stabilisants et
5 liants permettent d'ajuster la viscosité de la suspension, l'adhérence des particules de manière à optimiser la porosité du dépôt d'agglomérats et à former un dépôt homogène notamment par enduction par trempage (an anglais « dip-coating »), à partir d'une encre. Pour que l'encre à fort extrait sec d'agglomérats de nanoparticule soit stable, des stabilisants sont avantageusement présents autour des particules. Lorsque la structure
10 hôte est réalisée par électrophorèse, la présence de stabilisant n'est pas nécessaire car la suspension utilisée présente notamment un extrait sec plus faible que l'encre utilisée par dip-coating. L'épaisseur du dépôt obtenu par électrophorèse est plus faible.

Selon les constatations de la demanderesse, avec un diamètre moyen des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules inférieur à 500 nm, de préférence, compris entre 80
15 nm et 300 nm on obtient, lors des étapes de procédé ultérieures, une couche mésoporeuse présentant un diamètre moyen des mésopores compris entre 2 nm et 50 nm.

La couche poreuse qui constitue l'organe anodique selon l'invention doit être élaborée à
20 partir d'un matériau isolant électriquement et conducteur ionique, plus précisément conducteur d'ions de lithium.

Parmi les matériaux conducteurs des ions lithium pouvant être utilisés pour réaliser cette couche poreuse, de préférence mésoporeuse, on privilégiera les matériaux stables électrochimiquement au contact du lithium métallique, ayant une faible conductivité
25 électronique, de préférence inférieure à 10^{-10} S/cm et encore plus préférentiellement inférieure à 10^{-11} S/cm afin de faciliter la précipitation du lithium métallique au contact du collecteur de courant anodique et créer un front de progression de la déposition de lithium métallique dans la structure hôte depuis l'interface située vers le collecteur de courant vers la séparation avec l'électrolyte solide. Ces matériaux conducteurs ioniques utilisés
30 pour la structure mésoporeuse ont une conductivité ionique supérieure à 10^{-6} S/cm, de préférence supérieure à 10^{-5} S/cm et présentent des points de fusion relativement bas afin de réaliser une consolidation partielle des nanoparticules à basse température.

Parmi ces matériaux conducteurs des ions de lithium, les phosphates lithiés sont préférés, notamment 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 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ou le $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$; 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 $\text{Li}_{1-x}\text{La}_{x/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, 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 $\text{M}=\text{Al}$ et/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 de ces trois éléments 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 $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $0 \leq x \leq 0,8$; 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 de ces trois éléments 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 $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y 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 éléments.

L'utilisation de phosphates lithiés comme matériaux conducteurs des ions de lithium permet de réduire la température de frittage et de faciliter, à basse température, la coalescence partielle des nanoparticules primaires dans les agrégats, ou les agglomérats, et entre agrégats ou agglomérats.

- D'autres matériaux conducteurs des ions de lithium peuvent être utilisés pour réaliser cette couche poreuse, de préférence mésoporeuse, notamment les matériaux lithiés, de préférence choisis parmi
 - les borates lithiés, de préférence choisis parmi : le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ et/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 de ces trois éléments 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 $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y 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 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{BO}_3)_3$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{BO}_3)_3$ ou le $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{BO}_3)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{BO}_3)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{B}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3)_3$ 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 $0 < x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ et/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 de ces trois éléments 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 $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{B}_{3-y}\text{O}_9$ 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 $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{B}_{3-y}\text{O}_9$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{B}_3$.

- zO_9 avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,6$ avec $M = Al$ et/ou Y et $Q = Si$ et/ou Se ; ou le $Li_{1+x}Zr_{2-x}B_x(BO_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou le $Li_{1+x}Zr_{2-x}Ca_x(BO_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $Li_{1+x}M^3_xM_{2-x}(BO_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $M^3 = Cr, V, Ca, B, Mg, Bi$ et/ou Mo , $M = Sc, Sn, Zr, Hf, Se$ ou Si , ou un mélange de ces éléments;
- 5 - les oxynitrures, de préférence choisis parmi $Li_3PO_{4-x}N_{2x/3}$, $Li_3BO_{3-x}N_{2x/3}$ avec $0 < x < 3$;
- $Li_xPO_yN_z$ avec $x \sim 2,8$ et $2y+3z \sim 7,8$ et $0,16 \leq z \leq 0,4$, et en particulier le $Li_{2,9}PO_{3,3}N_{0,46}$, mais également les composés $Li_wPO_xN_yS_z$ avec $2x+3y+2z = 5 = w$ ou les composés $Li_wPO_xN_yS_z$ avec $3,2 \leq x \leq 3,8$, $0,13 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$, $2,9 \leq w \leq 3,3$
- 10 ou les composés sous forme de $Li_tP_xAl_yO_uN_vS_w$ 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
- 15 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 $Li_{1,9}Si_{0,28}P_{1,0}O_{1,1}N_{1,0}$;
- les oxynitrures de lithium de types LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-
- 20 LiSiCON, LiPONB (où B, P et S représentent respectivement le bore, le phosphore et le soufre);
- les oxynitrures de lithium de type LiBSO tels que $(1-x)LiBO_2 - xLi_2SO_4$ avec $0,4 \leq x \leq 0,8$;
- les silicates, de préférence choisis parmi $Li_2Si_2O_5$, Li_2SiO_3 , $Li_2Si_2O_6$, $LiAlSiO_4$, Li_4SiO_4 ,
- 25 $LiAlSi_2O_6$;
- les électrolytes solides de type anti-perovskite choisis parmi : Li_3OA , $Li_{(3-x)}M_{x/2}OA$ 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, $Li_{(3-x)}M^3_{x/3}OA$ avec $0 \leq x \leq 3$, M^3 un métal trivalent, $LiCOX_zY_{(1-z)}$, avec X et Y des
- 30 halogénures comme mentionnés ci-dessus en relation avec A, et $0 \leq z \leq 1$, et où A peut être sélectionné dans le groupe formé par 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.
- 35 Parmi les matériaux conducteurs des ions lithium pouvant être utilisés pour réaliser cette couche poreuse, de préférence mésoporeuse, on privilégiera les matériaux comprenant

un mélange de phosphates lithiés et de borates lithiés, notamment un mélange comprenant :

- au moins un phosphate lithié 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 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ou le $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$; 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 $\text{Li}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, 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 $\text{M}=\text{Al}$ et/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 de ces trois éléments 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 $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $0 \leq x \leq 0,8$; 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 de ces trois éléments 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 $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y 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 éléments,
- et au moins un borate lithié, de préférence choisi parmi : le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ et/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 de ces trois éléments 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 $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y 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 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{BO}_3)_3$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{BO}_3)_3$ ou le $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{BO}_3)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{BO}_3)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{B}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3)_3$ 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 $0 < x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ et/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 de ces trois éléments 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 $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{B}_{3-y}\text{O}_9$ 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 $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{B}_{3-y}\text{O}_9$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{B}_{3-z}\text{O}_9$ avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ 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 éléments .

Ces matériaux conducteurs des ions lithium comprenant au moins un phosphate lithié et au moins un borate lithié sont avantageusement utilisés pour réaliser la couche poreuse, de préférence mésoporeuse de l'organe anodique selon l'invention. Ces matériaux sont stables à la fois au potentiel de fonction des anodes comprenant du lithium métallique et des cathodes. L'utilisation de ce type de matériaux permet de faire des structures hôtes stables dans le temps, qui ne se dégradent pas. Par ailleurs, ces matériaux ont des bas points de fusion et la coalescence partielle par frittage de ces matériaux (appelée ci-après phénomène de « necking ») peut être fait à relativement basse température, surtout lorsque les particules sont nanométriques, ce qui représente un avantage économique additionnel.

Bien qu'ils aient une conductivité électronique relativement élevée, les silicates et/ou les électrolytes solides de type anti-pervoskite peuvent aussi être utilisés pour réaliser cette couche poreuse, de préférence mésoporeuse, car ils sont stables sur une très large plage de potentiel.

A titre d'exemple, les matériaux conducteurs des ions de lithium comprenant du titane et/ou du germanium ne sont pas stables au contact du lithium ; ces matériaux ne sont pas utilisés pour réaliser une couche poreuse selon l'invention.

Les matériaux conducteurs des ions de lithium employés sous forme de nanoparticules et décrits ci-dessus, sont des électrolytes solides, qui par définition, sont isolants électroniquement.

3. Dépôt des couches et leur consolidation

D'une manière générale, on dépose une couche d'une suspension de nanoparticules sur un substrat, par toute technique appropriée, et en particulier par un procédé sélectionné dans le groupe formé par : l'électrophorèse, un procédé d'impression et de préférence l'impression par jet d'encre ou l'impression flexographique, un procédé d'enduction et de préférence à la racle, au rouleau, au rideau, par trempage, ou à travers une filière en forme de fente. La suspension se présente typiquement sous la forme d'une encre, c'est-à-dire d'un liquide assez fluide, mais peut aussi avoir une consistance pâteuse. La technique de dépôt et la conduite du procédé de dépôt doit être compatible avec la viscosité de la suspension, et vice versa.

La couche déposée sera ensuite séchée. La couche peut ensuite être consolidée pour obtenir la structure mésoporeuse recherchée. Cette consolidation sera décrite ci-dessous. Elle peut être réalisée par un traitement thermique, par un traitement thermique précédé

d'un traitement mécanique, et éventuellement par un traitement thermomécanique, typiquement une thermocompression. Au cours de ce traitement thermomécanique ou thermique la couche d'électrode sera débarrassée de tout constituant et résidu organique (tel que la phase liquide de la suspension des nanoparticules et d'éventuels produits
5 tensioactifs) : elle devient une couche inorganique. La consolidation d'une plaque est de préférence effectuée après sa séparation de son substrat intermédiaire, car ce dernier risquerait d'être dégradé lors de ce traitement.

Le dépôt des couches, leur séchage et leur consolidation sont susceptibles de soulever certains problèmes qui seront discutés maintenant. Ces problèmes sont liés en partie au
10 fait que lors de la consolidation des couches il se produit un retrait qui génère des contraintes internes.

4 Réalisation de la structure poreuse de l'organe anodique selon l'invention

Selon l'invention, la couche poreuse de l'organe anodique, de préférence mésoporeuse,
15 peut être déposée sur un substrat. Ledit substrat peut être, dans un premier mode de réalisation, un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, ou être, dans un deuxième mode de réalisation, un substrat intermédiaire, temporaire qui sera explicité plus en détail ci-après.

Selon l'invention, la couche poreuse de l'organe anodique, de préférence mésoporeuse,
20 peut être déposée sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique (tel que décrit ci-après dans la section « Substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique », avec une préférence pour le cuivre, le nickel et le molybdène) ou sur un substrat intermédiaire, temporaire.

25 4.1 Substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique

Dans un premier mode de réalisation, ledit substrat est un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique. Ledit substrat sur lequel est déposée ladite couche assure pour l'organe anodique / l'anode la fonction de collecteur de courant. Le dépôt de la couche poreuse de l'organe anodique peut se faire une ou sur les deux faces du
30 substrat.

Le collecteur de courant au sein des batteries employant des organes anodiques selon l'invention doit être un substrat métallique stable dans une plage de potentiel préférentiellement comprise entre 0 V et 3 V par rapport au potentiel du lithium et résistant aux traitements thermiques à haute température. De manière avantageuse, on choisit un
35 substrat métallique, qui peut notamment être en tungstène, molybdène, chrome, titane,

tantale, acier inoxydable, ou un alliage de deux ou plusieurs de ces matériaux. De tels substrats métalliques sont assez onéreux et peuvent fortement augmenter le coût de la batterie. Le Mo, W, Cr, Inox et leurs alliages sont particulièrement bien adaptés. On peut aussi revêtir ce substrat métallique d'un oxyde conducteur ou semi-conducteur avant le

5 dépôt de la couche poreuse, ce qui permet notamment de protéger des substrats moins nobles tels que le cuivre et le nickel. Le cuivre et le nickel sont quant à eux bien adaptés pour fonctionner au niveau de l'anode et l'aluminium et le titane au niveau de la cathode.

Il peut s'agir d'une feuille métallique, ou une feuille polymérique ou non métallique métallisée (i.e. revêtue d'une couche de métal). Si une feuille polymérique métallisée est

10 utilisée, le polymère doit être choisi de manière à pouvoir résister aux traitements thermiques. Le substrat est de préférence choisi parmi des feuillards en cuivre, de nickel, de molybdène, de tungstène, de tantale, de chrome, niobium, zirconium, titane, et des feuillards d'alliage comportant au moins un de ces éléments. On peut aussi utiliser de l'acier inoxydable. Ces substrats ont l'avantage d'être stables dans une large plage de

15 potentiel et résistant aux traitements thermiques.

Le cuivre, le nickel, le molybdène et leurs alliages sont préférentiellement utilisés comme substrat de la couche poreuse de l'organe anodique. Les substrats à base d'alliages de nickel-chrome, d'aciers inoxydables, de chrome, de titane, d'aluminium, de tungstène, de molybdène, de tantale, de zirconium, de niobium ou d'alliages contenant au moins un de

20 ces éléments sont, de préférence, utilisés comme substrat de cathodes. Ces substrats de la couche poreuse de l'organe anodique, de l'anode et/ou de la cathode, peuvent être ou non revêtus d'un dépôt conducteur et inerte électrochimiquement. De tels revêtements peuvent être réalisés par dépôt de nitrures, de carbures, de graphites, d'or, de palladium et/ou de platine.

25 L'épaisseur de la couche après l'étape (c) est avantageusement comprise entre environ 1 μm et environ 300 μm , de préférence entre 1 μm et 150 μm , plus préférentiellement entre 10 μm et 50 μm , voire entre 10 μm et 30 μm . Lorsque le substrat employé est un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, l'épaisseur de la couche après

30 l'étape (c) est limitée afin d'éviter tout problème de fissuration.

4.2 Substrat intermédiaire

Selon un deuxième mode de réalisation, on ne dépose pas les couches poreuses sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, mais sur un substrat

35 intermédiaire, temporaire.

Le dépôt de la couche poreuse de l'organe anodique est avantageusement réalisé sur une face du substrat intermédiaire, de manière à pouvoir ultérieurement désolidariser facilement la couche poreuse de ce substrat intermédiaire.

- En particulier, on peut déposer, à partir de suspensions plus concentrées en nanoparticules et/ou agglomérats de nanoparticules (i.e. moins fluides, de préférence pâteuses), des couches assez épaisses (appelées « green sheet » en anglais). On dépose ces couches épaisses par exemple par un procédé d'enduction, de préférence à la racle (technique connue en anglais sous le terme « doctor blade » ou « tape casting ») ou à travers une filière en forme de fente (en anglais « slot-die »). Ledit substrat intermédiaire peut être un substrat souple, qui peut être une feuille polymère, par exemple du poly(téréphtalate d'éthylène), abrégé PET. Dans ce deuxième mode de réalisation, l'étape de dépôt se fait, avantageusement, sur une face dudit substrat intermédiaire afin de faciliter la séparation ultérieure de la couche de son substrat. Dans ce deuxième mode de réalisation, on peut séparer la couche de son substrat avant ou après séchage, de préférence avant tout traitement thermique. L'épaisseur de la couche après séchage, lors de l'étape (c), est avantageusement inférieure ou égale à 5 mm, avantageusement comprise entre environ 1 μm et environ 500 μm . L'épaisseur de la couche séchage, lors de l'étape (c), est avantageusement inférieure à 300 μm , de préférence, comprise entre environ 5 μm et environ 300 μm , préférentiellement entre 5 μm et 150 μm .
- Dans ledit deuxième mode de réalisation, le procédé de fabrication de l'organe anodique pour batterie utilise un substrat intermédiaire en polymère (tel que le PET) et conduit à une bande dit « bande à cru ». Cette bande à cru est ensuite séparée de son substrat ; elle forme alors des plaques ou feuilles (on utilise ici par la suite le terme « plaque », quelle que soit son épaisseur) poreuses et autoportées.
- Ces plaques peuvent ensuite être traitées thermiquement afin d'éliminer les constituants organiques. Ces plaques peuvent ensuite être frittées, si nécessaire, afin de consolider les nanoparticules jusqu'à l'obtention d'une structure mésoporeuse avec une porosité comprise entre 35 et 70%, de préférence entre 45 et 55%. Ladite plaque poreuse obtenue à l'étape (c) présente une épaisseur avantageusement inférieure ou égale à 5 mm, de préférence comprise entre environ 1 μm et environ 500 μm . L'épaisseur de la couche après l'étape (c) est avantageusement inférieure à 300 μm , de préférence, comprise entre environ 5 μm et environ 300 μm , préférentiellement entre 5 μm et 150 μm .

Dans ce deuxième mode de réalisation on approvisionne également une feuille électriquement conductrice, recouverte sur ses deux faces d'une couche mince intermédiaire de nanoparticules de préférence identiques à celles constituant la plaque

ou recouverte sur ses deux faces d'une couche mince de colle conductrice. Lesdites couches minces présentent, de préférence, une épaisseur inférieure à 1 μm . Cette feuille peut être un feuillard métallique ou une feuille de graphite.

- Cette feuille électriquement conductrice est ensuite intercalée entre deux plaques
- 5 poreuses obtenues précédemment après le traitement thermique de l'étape c). L'ensemble est ensuite thermopressé de manière à ce que ladite couche mince intermédiaire de nanoparticules se transforme par frittage et vienne consolider l'ensemble plaque poreuse / substrat / plaque poreuse pour obtenir un sous-ensemble rigide et monobloc. Lors de ce frittage la liaison entre la couche poreuse et la couche intermédiaire
- 10 s'établit par diffusion d'atomes ; ce phénomène est connu sous le terme anglais « diffusion bonding ». Cet assemblage se fait avec deux plaques poreuses, de préférence réalisées à partir des mêmes nanoparticules d'au moins un matériau isolant électriquement et conducteur des ions de lithium, et la feuille métallique disposée entre ces deux plaques poreuses.
- 15 Un des avantages du deuxième mode de réalisation est qu'il permet d'utiliser des substrats peu coûteux comme les feuillards d'aluminium, les feuillards en cuivre ou en graphite. En effet, ces feuillards ne résistent pas aux traitements thermiques de consolidation des couches déposées ; le fait de les coller sur les plaques poreuses après leur traitement thermique permet aussi d'éviter leur oxydation.
- 20 Selon une autre variante du deuxième mode de réalisation, lorsqu'un ensemble plaque poreuse / substrat / plaque poreuse est obtenu, le revêtement lithiophile peut, ensuite, avantageusement être déposé sur et à l'intérieur des pores des plaques poreuses, de préférence mésoporeuses, de l'ensemble plaque poreuse / substrat / plaque poreuse, comme cela a été décrit précédemment, notamment lorsque les plaques poreuses
- 25 employées sont épaisses.
- Cet assemblage par « diffusion bonding » peut être réalisé séparément comme cela vient d'être décrit, et les sous-ensembles organe anodique / substrat / organe anodique ainsi obtenus peuvent être utilisés dans la fabrication une batterie. Cet assemblage par diffusion bonding peut aussi être réalisé par empilement et thermopressage de l'ensemble
- 30 de la structure de la batterie ; dans ce cas on assemble un empilement multicouche comprenant une première couche poreuse de l'organe anodique selon l'invention, son substrat métallique, une deuxième couche poreuse de l'organe anodique selon l'invention, une couche d'électrolyte solide, une première couche de cathode, son substrat métallique, une deuxième couche de cathode, une nouvelle couche d'électrolyte solide, et
- 35 ainsi de suite.

Plus précisément, on peut soit coller des plaques poreuses sur les deux faces d'un substrat métallique (on retrouve alors la même configuration que celle issue des dépôts sur les deux faces d'un substrat métallique).

- 5 Ce sous-ensemble organe anodique/substrat/ organe anodique peut être obtenu par collage des plaques poreuses sur une feuille électriquement conductrice capable d'agir ultérieurement comme collecteur de courant électrique, ou par dépôt, suivi d'un séchage et éventuellement d'un traitement thermique des couches sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, notamment un substrat métallique.

- 10 Quel que soit le mode de réalisation du sous-ensemble organe anodique/substrat/ organe anodique, sur ce dernier on vient ensuite déposer le film d'électrolyte. On réalise ensuite les découpes nécessaires pour réaliser une batterie à plusieurs cellules élémentaires, puis on empile les sous-ensembles (typiquement en mode « tête bêche ») et on réalise la thermocompression pour souder les organes anodiques et cathodes entre eux au niveau de l'électrolyte solide.

- 15 Alternativement, les découpes nécessaires pour réaliser une batterie à plusieurs cellules élémentaires peuvent être réalisées, avant le dépôt d'un film d'électrolyte, sur chaque sous-ensemble organe anodique/substrat/organe anodique et cathode/substrat/cathode. Ensuite les sous-ensembles organe anodique/substrat/organe anodique et/ou les sous-ensembles cathode/substrat/cathode sont revêtu d'un film d'électrolyte, puis on empile les
20 sous-ensembles (typiquement en mode « tête bêche ») et on réalise la thermocompression pour souder les organes anodiques et les cathodes entre elles au niveau du film d'électrolyte.

- Dans les deux variantes qui viennent d'être présentées, la soudure par thermocompression se fait à une température relativement basse, ce qui est possible
25 grâce à la très faible taille des nanoparticules. De ce fait on n'observe pas d'oxydation des couches métalliques du substrat.

- Dans d'autres modes de réalisation de l'assemblage, qui seront décrit ci-dessous, on utilise une colle conductrice (chargée en graphite) ou un dépôt de type sol-gel chargé en
30 particules conductrices, ou encore des feuillards métalliques, de préférence à bas point de fusion (par exemple l'aluminium) ; lors du traitement thermomécanique (thermopressage) le feuillard métallique peut se déformer par fluage et venir faire cette soudure entre les plaques.

Lorsque ladite feuille électriquement conductrice est métallique, elle est de préférence une feuille laminée, i.e. obtenue par laminage. Le laminage peut éventuellement être suivi par un recuit final, qui peut être un recuit d'adoucissement (total ou partiel) ou de recristallisation, selon la terminologie de la métallurgie. On peut aussi utiliser une feuille
5 déposée par voie électrochimique, par exemple une feuille de cuivre électrodéposée ou une feuille de nickel électrodéposée.

En tous les cas, on obtient un organe anodique poreux, située de part et d'autre d'un substrat métallique servant comme collecteur de courant électronique.

10 Le dépôt de la couche poreuse de l'organe anodique peut être réalisé par voie électrophorétique, par le procédé d'enduction par trempage, par le procédé d'impression par jet d'encre (appelé « ink-jet » en anglais), par pulvérisation, par impression flexographique, par enduction au rouleau (appelé « roll coating » en anglais), par enduction au rideau (appelé « curtain coating » en anglais), par enduction par extrusion à
15 travers une filière en forme de fente (appelé « slot-die » en anglais) ou par enduction par raclage (appelé « doctor blade » en anglais), et ce à partir d'une suspension comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules de matériau conducteur des ions de lithium, de préférence à partir d'une suspension concentrée contenant des agglomérats de nanoparticules. La couche poreuse est avantageusement déposée par le procédé
20 d'enduction par trempage ou par le procédé slot-die à partir d'une solution concentrée contenant des agglomérats de nanoparticules monodisperses.

Les procédés de dépôt d'agrégats ou d'agglomérats de nanoparticules monodisperses par voie électrophorétique, par le procédé d'enduction par trempage, par le procédé
25 d'impression par jet d'encre, par enduction au rouleau, par enduction au rideau, par enduction de type slot-die, par pulvérisation, par impression flexographique ou par enduction par raclage sont des procédés simples, sûrs, facile à mettre en œuvre, à industrialiser et permettant d'obtenir une couche poreuse finale homogène. Le dépôt par voie électrophorétique permet de déposer des couches de manière uniforme sur une
30 large surface avec une vitesse de dépôt élevée. Les techniques d'enduction, notamment par trempage, au rouleau, par slot-die, au rideau ou par raclage, permettent de simplifier la gestion des bains par rapport aux techniques de dépôt par voie électrophorétique, car contrairement à l'électrophorèse, la teneur en particules du bain reste constante lors du dépôt par enduction. Le dépôt par impression par jet d'encre permet de faire des dépôts
35 localisés de la même manière que les dépôts par raclage sous masque.

Des couches poreuses en couche épaisse peuvent être obtenues en une seule étape par les techniques d'enduction au rouleau, au rideau, par slot-die ou par raclage.

On peut déposer des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules par un procédé d'enduction, par exemple par trempage, et ce, quelle que soit la nature chimique des nanoparticules employées. L'enduction est le procédé de dépôt préféré lorsque les nanoparticules employées sont peu ou pas chargées électriquement. Afin d'obtenir une couche d'une épaisseur désirée, l'étape de dépôt par trempage des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules suivie de l'étape de séchage de la couche obtenue sont répétées autant que nécessaire.

10 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.

15 Les couches déposées sur les substrats définis précédemment doivent être séchées ; le séchage ne doit pas induire la formation de fissures. Le séchage se fait avantageusement dans des conditions d'humidité et de température contrôlées.

Les couches séchées peuvent être consolidées par une étape de traitement thermique associé ou non à une compression mécanique. Dans un mode de réalisation très avantageux de l'invention ce traitement conduit à une coalescence partielle des nanoparticules primaires dans les agrégats, ou les agglomérats, et entre agrégats ou agglomérats voisins ; ce phénomène est appelé « necking » ou « neck formation ». Il est caractérisé par la coalescence partielle de deux particules en contact, qui restent séparées mais reliées par un col (retreint) ; cela est illustré de manière schématique sur la figure 2. Les ions de lithium et les électrons sont mobiles au sein de ces cols et peuvent diffuser d'une particule à l'autre sans rencontrer des joints de grains. Les nanoparticules sont soudées entre elles pour assurer la conduction des ions d'une particule à l'autre. Ainsi se forme un réseau tridimensionnel de particules interconnectées à forte mobilité ionique ; ce réseau comporte des pores, de préférence des mésopores.

25 Les nanoparticules sont soudées entre elles formant une structure continue entièrement céramique, permettant d'assurer le passage des ions lithium dans toute l'épaisseur de l'électrode, et ce sans avoir à ajouter de composés organiques et/ou sels de lithium. La structure de l'organe anodique est partiellement frittée, elle ne fait plus apparaître la notion de particules mais plutôt une notion de structure poreuse. Les nanoparticules sont soudées entre elles formant une structure continue entièrement céramique, permettant

d'assurer le passage des ions lithium dans toute l'épaisseur de l'électrode, et ce sans avoir à ajouter de composés organiques et/ou sels de lithium.

La couche poreuse obtenue présente une porosité comprise entre 35 % et 70 % en volume. Une telle porosité dans la couche poreuse de l'organe anodique permet, lors des

5 étapes ultérieures de charge et de décharge de l'anode en lithium métallique, d'éviter les variations de volume de l'anode. D'une manière générale, les anodes en lithium métallique présentent une surface d'échange planaire avec l'électrolyte solide. Cette très faible surface d'échange limite la puissance de la batterie. L'architecture de l'anode proposée par la demanderesse comprenant une couche poreuse servant de structure

10 hôte, ainsi que du lithium métallique chargé à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse permet d'obtenir de très fortes densités de puissance liées à une très large surface d'échange au sein de l'organe anodique.

La température nécessaire pour obtenir la coalescence partielle des nanoparticules et leur consolidation dépend du matériau ; compte tenu du caractère diffusif du phénomène qui

15 conduit au necking, la durée du traitement dépend de la température. En fonction de la taille et de la composition chimique des particules, cette consolidation sera réalisée soit par simple séchage, soit par séchage suivi d'un traitement thermique pouvant être associé ou non à une compression mécanique.

Le traitement thermique permet également d'éliminer les résidus organiques adsorbés

20 issus de la suspension de nanoparticules employée, tels que des solvants organiques, des liants, des ligands et/ou stabilisants organiques résiduels. Le traitement thermique permet également de parfaire le séchage de la couche, sachant que le lithium métallique, doit se précipiter dans le réseau mésoporeux de l'organe anodique lors du chargement de la batterie est très réactif par rapport aux traces d'humidité pour former spontanément du

25 LiOH. Il faut donc que le séchage et le traitement thermique soit effectué dans des conditions permettant d'éliminer toutes les molécules d'eau adsorbées à la surface des nanoparticules si le dépôt a été réalisé dans l'eau, ou toutes traces de résiduels organiques si le dépôt a été réalisés dans des solvants ou que les suspensions d'une manière générale contenaient des additifs organiques.

30 Pour être certain d'avoir éliminé toutes traces d'eau adsorbées et/ou organiques, il peut être nécessaire d'effectuer un traitement de séchage / calcination à une température pouvant atteindre 400°C, à l'air.

Si, comme cela sera expliqué ci-dessous, on effectue par la suite un dépôt d'un matériau lithiophile sur la surface poreuse de l'organe anodique, par la technique de dépôt de

35 couches atomiques (ALD – Atomic Layer Deposition), on doit avoir éliminé au préalable

toute trace de composé organiques. Si cette couche déposée par ALD recouvrait une couche de matière organique, cette dernière serait interposée entre le matériau à insertion de l'organe anodique et la couche déposée par ALD, et bloquerait le passage des ions lithium. Par ailleurs, la matière organique résiduelle risquerait de polluer le

5 réacteur de dépôt par ALD.

Avantageusement, la couche poreuse de l'organe anodique a une épaisseur comprise entre 1 μm et 200 μm , de préférence entre 10 μm et 100 μm . De manière avantageuse, lorsque la couche poreuse de l'organe anodique est utilisée dans une batterie à ions de lithium de puissance, i.e. dans une batterie ayant une capacité supérieure à environ 1 A h,

10 cette couche poreuse de l'organe anodique a, de préférence une épaisseur comprise entre 20 μm et 150 μm , plus préférentiellement une épaisseur d'environ 100 μm .

Dans un mode de réalisation avantageux et afin de garantir un parfait mouillage du lithium dans la couche poreuse pendant les étapes de charge et décharge de la batterie, on applique une couche d'un matériau lithiophile très mince, couvrante et de préférence sans

15 défauts, sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse. Ainsi on tapisse d'un matériau lithiophile, stable au contact du lithium métallique, les surfaces accessibles de la couche poreuse, ainsi que les parties accessibles des collecteurs de courant. La présence de cette couche d'un matériau lithiophile à la surface de la couche poreuse de l'organe anodique, permet, lorsque la couche poreuse de l'organe anodique est obtenue à partir

20 de matériaux conducteurs ioniques plutôt lithiophobes, i.e. qui ne mouillent pas le lithium, de limiter la forte résistance de contact existant entre le lithium et la couche poreuse, de faciliter la réversibilité de la réaction d'insertion/déposition du lithium et de réduire les phénomènes de croissance de dendrites de lithium métallique dans les zones les plus lithiophiles comme certains joints de grains.

Avantageusement, cette couche lithiophile est déposée par la technique de dépôt de couches atomiques ALD ou par voie chimique en solution CSD, lors d'une étape (d) après l'étape (c) de séchage de la couche poreuse. Plus généralement, avec les techniques de dépôt de la couche lithiophile indiquées ici, on obtient une épaisseur constante de la dite

25 couche lithiophile au sein de la couche poreuse, de préférence mésoporeuse.

30 Le matériau lithiophile peut par exemple être du ZnO, Al, Si, CuO.

Le dépôt de la couche lithiophile doit être réalisé après la consolidation, qui correspond à un frittage partiel des nanoparticules obtenu par des mécanismes de diffusion de surface. Si l'on applique sur les surfaces des nanoparticules une telle nanocouche avant consolidation, ce frittage risque de ne plus être possible, ou bien cette nanocouche va se

35 retrouver dans le col de soudure entre deux particules et empêcher la diffusion des ions

lithium. Avantageusement, le dépôt de la couche lithiophile est réalisé sur les surfaces accessibles de la couche poreuse, ainsi que sur les parties accessibles du substrat sur lequel est disposée la couche poreuse, le substrat présentant une surface métallique et pouvant servir de collecteur de courant. Dans ce cas, le lithium se dépose sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse ainsi que sur le substrat accessible au travers des pores de la couche poreuse ; ceci permet d'assurer un bon contact électrique entre l'anode, lorsque la couche poreuse comprend du lithium métallique dans ses pores, et la cellule de la batterie.

Ce dépôt lithiophile permet d'assurer un bon contact du lithium métallique sur la surface de la couche poreuse et permet de réduire la résistance de polarisation, i.e. de garantir une bonne mouillabilité de la surface de la couche poreuse par le lithium métallique tout en réduisant la résistance interfaciale existant entre le lithium métallique et le matériau isolant électriquement et conducteur d'ions de lithium de la couche poreuse, et améliore encore les performances des batteries à ions de lithium comportant au moins une anode selon l'invention. De manière très avantageuse ce dépôt est réalisé par une technique permettant de réaliser un revêtement enrobant (appelé aussi « dépôt conforme »), i.e. un dépôt qui reproduit fidèlement la topographie atomique du substrat sur lequel il est appliqué.

L'épaisseur de ce dépôt lithiophile est inférieure ou égale à 10 nm ; l'épaisseur de ce dépôt lithiophile est homogène sur et à l'intérieur des pores de la structure hôte. Pour ne pas réduire la puissance de la batterie comprenant un organe anodique selon l'invention revêtu d'un tel dépôt lithiophile, ce dépôt lithiophile doit présenter une épaisseur très fine et homogène. Dans le cas de la structure hôte poreuse selon l'invention, plus le dépôt lithiophile réalisé sur et à l'intérieur des pores de la structure hôte poreuse est épais, plus le volume permettant d'accueillir le lithium métallique lors de son dépôt sur et dans les pores de cette couche poreuse devient considérablement réduit. La technique de ALD (Atomic Layer Deposition) ou de CSD (Chemical Solution Deposition), connue en tant que telle, peut être utilisée pour ce dépôt. Elle peut être mise en œuvre sur les couches poreuses après fabrication, avant et/ou après le dépôt des particules de séparateur et avant et/ou après l'assemblage de la batterie. Cependant, la technique ALD ne peut être utilisée après assemblage de la batterie que lorsque cette dernière est entièrement solide : Si la cathode est une cathode poreuse imprégnée avec un électrolyte liquide cela n'est pas possible.

Dans un mode de réalisation préféré le dépôt de la couche lithiophile est réalisé avant l'assemblage de la batterie, notamment lorsque l'électrolyte et/ou la cathode contiennent des matériaux organiques. La couche lithiophile ne doit être déposée que sur des

surfaces ne contenant pas de liant organique. En effet le dépôt par ALD est réalisé à une température typiquement comprise entre 100 °C et 300 °C. A cette température les matériaux organiques formant le liant (par exemple les polymères contenus dans les électrodes réalisées par tape casting d'encre) risquent de se décomposer et vont polluer le réacteur ALD.

La technique de dépôt par ALD se fait couche par couche, par un procédé cyclique, et permet de réaliser un revêtement enrobant conforme qui tapisse la totalité de la surface de la couche poreuse. Son épaisseur est typiquement comprise entre 0,5 nm et 10 nm. La technique de dépôt par CSD permet de réaliser également un revêtement conforme ; son épaisseur est typiquement inférieure à 10 nm, de préférence comprise entre 0,5 nm et 5 nm.

A titre d'exemple, une couche de ZnO d'une épaisseur de l'ordre de 1 à 5 nm peut convenir. Avantagusement, la couche de ZnO tapissant la surface de la couche poreuse permet d'assurer une bonne mouillabilité entre le lithium métallique et le matériau d'électrolyte solide servant à la réalisation de la couche poreuse, servant ultérieurement de structure hôte au lithium métallique.

Comme illustré en figure 4, la couche lithiophile **47**, **48** appliquée par ALD ou CSD sur la couche poreuse ne recouvre que la surface de cette couche poreuse et une partie de la surface du collecteur de courant. La couche poreuse étant partiellement frittée, les ions lithium passent par la soudure (le necking) entre les particules de la couche poreuse. La zone de « soudure » **45** entre la couche poreuse et le substrat n'est pas recouvert par la couche lithiophile.

La couche lithiophile appliquée par ALD ou CSD ne recouvre que les surfaces libres des pores **46**, notamment les surfaces accessibles de la couche poreuse **22** et celles du substrat **21**.

De plus les dépôts lithiophiles réalisés par ALD ou CSD sont particulièrement performants. Ils sont certes de fine épaisseur, mais totalement couvrants, sans défauts.

D'une manière générale, le procédé selon l'invention, qui fait intervenir obligatoirement une étape de dépôt de nanoparticules de matériau conducteur des ions de lithium, fait que les nanoparticules se « soudent » naturellement entre elles ou sous traitement thermique pour générer une structure poreuse, rigide, tridimensionnelle, sans liant organique ; cette couche poreuse, de préférence mésoporeuse, est parfaitement bien adaptée à l'application d'un traitement de surface par ALD qui rentre dans la profondeur de la structure poreuse ouverte de la couche.

Sur les couches poreuses, de préférence mésoporeuses, revêtues ou non d'une couche lithiophile par ALD ou par CSD, on peut déposer une couche d'un électrolyte solide afin de réaliser une cellule batterie.

5 5 Fabrication de batteries utilisant les organes anodiques selon l'invention

Les couches poreuses selon l'invention, revêtues ou non d'une couche lithiophile peuvent être utilisées comme organes anodiques d'une batterie.

- Les batteries utilisant de tels organes anodiques ou de telles anodes selon l'invention, ne peuvent être imprégnées par des électrolytes liquides. L'imprégnation de la couche poreuse de l'anode selon l'invention empêcherait le « plating » du lithium dans les porosités, et la structure ne pourrait plus fonctionner comme une anode.

5.1 Cathodes utilisables dans des batteries selon l'invention

- Les cathodes utilisées dans de telles batteries peuvent être des couches de type « tout solide », i.e. dépourvues de phases liquides ou pâteuses imprégnées (lesdites phases liquides ou pâteuses pouvant être un milieu conducteur d'ions de lithium, capable d'agir comme électrolyte). Ces cathodes peuvent notamment être obtenues en couche mince par dépôt PVD ou CVD et être denses, i.e. avoir une porosité inférieure à 15% en volume, ou par frittage de poudres de matériaux de cathode.

- Les cathodes utilisées dans de telles batteries peuvent aussi être :

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

- Elles peuvent être déposées par plusieurs techniques et préférentiellement par le procédé d'impression par jet d'encre, par raclage, par enduction de type slot-die, dépôt électrophorétique ou par d'autres techniques de dépôt connues de l'homme du métier permettant l'utilisation d'une suspension de nanoparticules.

La taille moyenne de ces nanoparticules de matériaux de cathode est, de préférence, inférieure à 100 nm, préférentiellement inférieure à 50 nm.

Ces cathodes peuvent comprendre des conducteurs électroniques tels que du graphite, ou des nanoparticules métalliques, des polymères conducteurs des ions lithium, ces polymères pouvant contenir des sels de lithium pour assurer la conductivité ionique dans la cathode.

- 5 Les matériaux de cathode sont, de préférence, choisis 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 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 éléments 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 $x+y+z=10$, $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{Al}_{1/w}\text{O}_2$ avec $x+y+z+w=10$ et plus particulièrement le $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,14}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$;
 - $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ où $0,6 \leq y \leq 0,85$; $0 \leq x+y \leq 2$; et M est choisi parmi Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, and Sb ou un mélange de ces éléments ; $\text{Li}_{1,20}\text{Nb}_{0,20}\text{Mn}_{0,60}\text{O}_2$;
 - $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_y\text{Me}_z\text{A}_p\text{O}_2$ où Me est au moins un métal de transition choisi parmi : Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Rf, Db, Sg, Bh, Hs et Mt, et où $0,6 < x < 1$; $0 < y < 0,5$; $0,25 \leq z < 1$; avec $A \neq \text{Me}$ et $A \neq \text{Nb}$, et $0 \leq p \leq 0,2$;
 - $\text{Li}_x\text{Nb}_{y-a}\text{Na}_a\text{M}_{z-b}\text{P}_b\text{O}_{2-c}\text{F}_c$ où $1,2 < x \leq 1,75$; $0 \leq y < 0,55$; $0,1 < z < 1$; $0 \leq a < 0,5$; $0 \leq b < 1$; $0 \leq c < 0,8$; et où M, N, et P sont chacun au moins un des éléments choisi dans le groupe constitué par Ti, Ta, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Y, Mo, Ru, Rh, et Sb ;
 - $\text{Li}_{1,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,3}\text{Mn}_{0,40}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,3}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,43}\text{Ni}_{0,27}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,43}\text{Co}_{0,27}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,4}\text{Nb}_{0,2}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$;
 - $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_y$ où $0,00 \leq x \leq 1,52$; $1,07 \leq y < 2,4$; $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$;
 - $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ où $0 \leq x$ et $y \leq 0,5$; $\text{LiNi}_x\text{Ce}_z\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ où $0 \leq x$ et $y \leq 0,5$ et $0 \leq z$;
 - les phosphates LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ avec $\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$ ou un mélange de ces différents éléments, LiMPO_4F avec $\text{M} = \text{V, Fe, T}$ ou un mélange de ces différents éléments ; les phosphates de formule $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{PO}_4$, avec M et M' ($\text{M} \neq \text{M}'$) sélectionnés parmi Fe, Mn, Ni, Co, V tels que le $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ et où $0 < x < 1$;
 - 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 $z=2-y$, $0,3 \leq y \leq 1$ et $0 < x \leq 1$, $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$ avec $z=2-y$, $0,3 \leq y \leq 1$ et $0 < x \leq 1$, Li_xCuS avec $0 < x \leq 1$, Li_xCuS_2 avec $0 < x \leq 1$;
- les fluorophosphates LiMPO_4F avec $M = \text{V}, \text{Fe}, \text{T}, \text{Co}$; $\text{Li}_2\text{M}'\text{PO}_4\text{F}$ avec $M' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{VPO}_4\text{F}$;
 - 5 - les fluorosulfates : LiMSO_4F avec $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg}$;
 - les oxyfluorures de type $\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{OF}$; LiMSO_4F avec $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg}$.

5.2 Electrolytes utilisables dans des batteries selon l'invention

10 D'une manière générale, dans le cadre de la présente invention, la couche d'électrolyte solide est déposée sur la face de l'organe anodique et/ou de la cathode. La couche d'électrolyte doit être dense. L'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées par un enrobage polymère permet de bloquer la propagation de dendrites de lithium dans l'électrolyte ; ces couches peuvent être stables électrochimiquement à la fois au contact des anodes en lithium et des cathodes fonctionnant à plus de 4V.

15

Les couches d'électrolyte solide, employées au sein d'une batterie comprenant des organes anodiques ou des anodes selon l'invention, sont, avantageusement réalisées à partir de matériaux d'électrolyte solide :

- ayant une conductivité électronique inférieure à 10^{-10} S/cm, de préférence inférieure à 10^{-11} S/cm pour limiter le risque de formation ultérieure de dendrites de lithium,
- 20 - stables électrochimiquement au contact du lithium métallique et au potentiel de fonctionnement des cathodes,
- ayant une conductivité ionique supérieure à 10^{-6} S/cm, de préférence supérieure à 10^{-5} S/cm,
- 25 - ayant une bonne qualité de contact ionique avec la couche poreuse de l'organe anodique qui servira ultérieurement d'anode lorsqu'elle sera chargée en lithium métallique, et
- présentant un point de fusion relativement bas afin de réaliser une consolidation partielle des nanoparticules à basse température.

30 La structure de l'électrolyte définit les conditions d'assemblage de la batterie.

Dans le cas où on utilise des particules de matériau d'électrolyte enrobées d'une couche de polymère l'assemblage de cet électrolyte par thermocompression doit se faire à une température compatible avec lesdits polymères ; ce sont alors les couches de polymère qui vont souder ensemble les particules.

Avantageusement, la couche d'électrolyte solide est déposée par tout moyen approprié sur l'organe anodique revêtu ou non selon l'invention et/ou sur la cathode. Cette couche d'électrolyte doit être dense afin d'éviter toute déposition de lithium métallique au sein de cette couche.

- 5 Ces avantages sont expliqués en plus grand détail dans la section 10 ci-dessous, la couche d'électrolyte solide est réalisée à partir de particules cœur/écorce comprenant comme cœur une particule d'un matériau servant d'électrolyte sur laquelle se trouve greffée une écorce comprenant un polymère, comme cela sera expliqué ci-dessous en section 5.2.1. L'exemple emblématique et préféré de ce polymère est le PEO, qui peut ici
- 10 toujours être remplacé par un autre polymère sélectionné dans la liste donnée ci-dessous.
- Le cœur des particules cœur/écorce est avantageusement un matériau d'électrolyte solide et/ou une céramique. Avantageusement, la couche d'électrolyte solide comprend un électrolyte solide et du PEO ou un autre des polymères énumérés. Avantageusement, la couche d'électrolyte solide comprend un électrolyte solide et du polymère dans un
- 15 rapport volumique électrolyte solide / polymère supérieur à 35 %, de préférence supérieur à 50 % et encore plus préférentiellement supérieur à 70 %.

Les nanoparticules d'électrolyte peuvent être élaborées par nanobroyage / dispersion d'une poudre d'électrolyte solide ou par synthèse hydrothermale ou par synthèse solvothermale ou par précipitation.

20

5.2.1 Fonctionnalisation des nanoparticules de matériau pouvant servir d'électrolyte par un polymère

- Les nanoparticules d'électrolyte, qui sont inorganiques, peuvent ensuite être fonctionnalisées avec des molécules organiques dans une phase liquide, selon des
- 25 méthodes connues de l'homme du métier. La fonctionnalisation 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 un groupement polymère.

- Dans le cadre de la présente invention, ledit polymère doit être conducteur d'ions (et en particulier d'ions de lithium, sachant que l'ion de lithium est le plus petit des ions d'un
- 30 métal), et doit être un isolant électronique. Les polymères qui conviennent particulièrement bien pour mettre en œuvre la présente invention sont le poly(éthylène oxyde) abrégé PEO, le poly(propylène oxyde) abrégé PPO, le poly(diméthylsiloxane) abrégé PDMS, le poly(acrylonitrile) abrégé PAN, le poly(méthacrylate de méthyle) abrégé
- 35 PMMA, le poly(chlorure de vinyle) abrégé PVC, le poly(fluorure de vinyldène) abrégé

PVDF, le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène, le poly(acide acrylique) abrégé PAA.

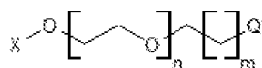
La majorité des polymères, et en particulier ceux cités ci-dessus, ne présentent ni une
 5 conductivité électronique ni une conductivité ionique. Pour rendre ces polymères conducteurs ioniques, on dispose de plusieurs voies. On peut dissoudre des sels de lithium dans le polymère, on peut ajouter des électrolytes liquides dans le polymère pour en faire un gel, ou on peut ajouter des nanoparticules conductrices dans le polymère ; ce dernier mode de réalisation est particulièrement avantageux. On peut aussi utiliser
 10 comme polymère de l'écorce des nanoparticules cœur-écorce, un polymère greffé comportant des groupements ioniques possédant des ions de lithium Li^+ ou encore un polymère greffé comportant des groupements OH dont l'hydrogène a été, au moins en partie, de préférence totalement, substitué par du lithium. Cette substitution peut être réalisée par simple immersion des particules cœur-écorce comportant en surface des
 15 groupements OH dans une solution de LiOH à 80°C pendant 8h.

Nous décrivons ici un mode de réalisation de la fonctionnalisation de nanoparticules par un polymère. Dans ce mode de réalisation, la fonctionnalisation consiste à greffer à la surface des nanoparticules une molécule présentant une structure du type Q- Z dans
 20 laquelle Q est une fonction assurant l'accrochage de la molécule à la surface, et Z est d'une manière générale un polymère, de préférence sélectionné parmi le PEO, PPO, PDMS, PAN, PMMA, PVC, PVDF, PAA, poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène, et dans cet exemple un groupement PEO.

25 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 d'électrolyte sont fonctionnalisées par un dérivé de PEO de type

[Chem 1]



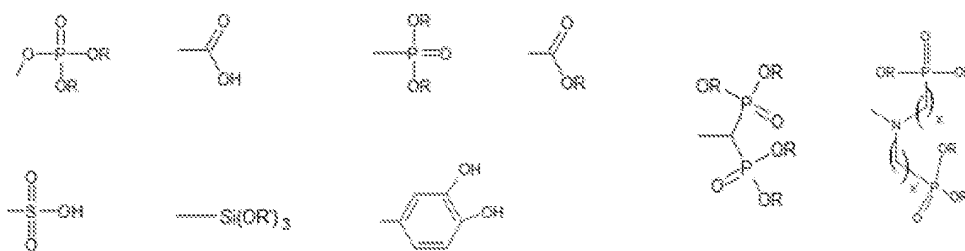
30

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

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

[Chem 2]

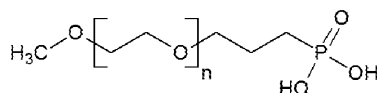


5

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 d'électrolyte sont fonctionnalisées par du méthoxy-PEO-phosphonate

[Chem 3]



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 de manière à obtenir un rapport molaire entre Q (qui comprend ici Q') et l'ensemble des cations présent dans les nanoparticules d'électrolyte (abrégié ici « NP-E ») compris entre 1 et 0,01, de préférence entre 0,1 et 0,02. Au-delà d'un rapport molaire Q/NP-E de 1, la fonctionnalisation des nanoparticules d'électrolyte par la molécule Q-Z risque d'induire un encombrement stérique tel que les particules d'électrolyte ne peuvent pas être complètement fonctionnalisées ; cela dépend aussi de la taille de particules. Pour un rapport molaire Q/NP-E 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.

5.2.2 Contrôle de la granulométrie

- 5 La couche d'électrolyte est avantageusement une couche dense. Pour obtenir un taux de porosité finale inférieur à 15%, de préférence inférieur à 10%, sur des couches réalisés sur des substrats métalliques et sans fissures, il est nécessaire de maximiser la compacité du dépôt de nanoparticules de départ.

10 Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, on utilise pour le dépôt de la couche d'électrolyte des suspensions colloïdales de nanoparticules dont la taille moyenne des nanoparticules n'excède pas 100 nm. Ces nanoparticules présentent par 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.

- 15 Pour accroître cette compacité du dépôt initial avant consolidation par thermocompression, il est également possible d'utiliser un mélange de deux populations en tailles de nanoparticules. Dans ce cas, le 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
- 20 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 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
- 25 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 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.

- 30 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'agrégation, voire l'agglomération des nanoparticules.

La préparation de suspensions colloïdales par nanobroyage humide permet d'obtenir des

35 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 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 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. 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 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.

5.2.3 Sélection du matériau d'électrolyte

Quel que soit le polymère, les nanoparticules d'électrolyte sont avantageusement choisies 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 $\text{M}=\text{Al}$ et/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 éléments 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 $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $0 \leq x \leq 0,8$; 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 de

- ces éléments et $Q = \text{Si}$ 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 $M = \text{Al}$ et/ou Y et $Q = \text{Si}$ 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 $M^3 = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou Mo , $M = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces éléments.
- 5 - les borates lithiés, de préférence choisis parmi : le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $M = \text{Al}$ 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 $M = \text{Al}, Y, \text{Ga}$ ou un mélange des trois éléments 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 $M = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $M = \text{Al}$ et/ou Y 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 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{BO}_3)_3$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{BO}_3)_3$ ou le $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{BO}_3)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{BO}_3)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{B}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3)_3$ 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 $0 < x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ avec $M = \text{Al}$ et/ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $M = \text{Al}, Y, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments 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 $M = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $M = \text{Al}$ et/ou Y $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{B}_{3-y}\text{O}_9$ avec $M = \text{Al}$ et/ou Y et $Q = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{B}_{3-y}\text{O}_9$ avec $M = \text{Al}, Y, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $Q = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{B}_{3-z}\text{O}_9$ avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,6$ avec $M = \text{Al}$ et/ou Y et $Q = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $M^3 = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou Mo , $M = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces éléments ;
- 10 - les oxynitrures, de préférence choisis parmi $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ avec $0 < x < 3$;
- 15 - $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ 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 $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,84 \leq x \leq 0,94$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,13 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$;
- 20 - 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,
- 25
- 30
- 35

- 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 $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.28}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$;
 - 5 - les oxynitrures de lithium de types LiPON, 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 $0,4 \leq x \leq 0,8$;
 - 10 - 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
 - 15 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
 - 20 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 $0 \leq z \leq 1$.
- 25 On utilisera de préférence comme électrolyte, un matériau choisi parmi ceux cités ci-dessus car ils sont stables, en tant que tels, au contact du lithium métallique et des cathodes.
- Il peut aussi être utilisé comme cœur des particules cœur/écorce, un matériau
- 30 d'électrolyte moins stable au contact du lithium métallique, tel qu'un matériau sélectionné 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 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 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 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$; le $Li_6La_2BaTa_2O_{12}$; le $Li_{5,5}La_3Nb_{1,75}In_{0,25}O_{12}$; le $Li_5La_3M_2O_{12}$ avec M = Nb ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $Li_{7-x}Ba_xLa_{3-x}M_2O_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et M = Nb ou Ta ou un mélange des deux composés ; le $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ avec $0 \leq x \leq 2$ et M = Al, Ga ou Ta ou un mélange de deux ou trois de ces composés ;
- les oxydes lithiés, de préférence choisis parmi le $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ou le $Li_{5+x}La_3(Zr_xA_{2-x})O_{12}$ avec A=Sc, Y, Al, Ga et $1,4 \leq x \leq 2$ ou le $Li_{0,35}La_{0,55}TiO_3$ ou le $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ avec $0 \leq x \leq 0,16$ (LLTO) ;
- les composés $La_{0,51}Li_{0,34}Ti_{2,94}$, $Li_{3,4}V_{0,4}Ge_{0,6}O_4$, $Li_2O-Nb_2O_5$, $LiAlGaSPO_4$;
- les formulations à base de Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $Al(PO_3)_3LiF$, P_2S_5 , Li_2S , Li_3N , $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$, $Li_{3,6}Ge_{0,6}V_{0,4}O_4$, $LiTi_2(PO_4)_3$, $Li_{3,25}Ge_{0,25}P_{0,25}S_4$, $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$, $Li_{1+x}Al_xM_{2-x}(PO_4)_3$ (où M = Ge, Ti, et/ou Hf, et où $0 < x < 1$), $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ (où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$).

Le fait d'utiliser un polymère, à l'interface de contact entre les matériaux d'électrolyte solide de la couche d'électrolyte et les électrodes, protège ces électrodes de toute éventuelle dégradation. Ces écorces polymères, disposées autour de ces nanoparticules de matériaux d'électrolyte, moins stables au contact du lithium métallique, protégeront ces nanoparticules d'éventuelles dégradations qu'elles pourraient subir au contact des électrodes.

Une suspension colloïdale de nanoparticules d'électrolyte 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 particules d'électrolyte. 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 mal fonctionnalisées). De préférence, les nanoparticules d'électrolyte sont dispersées
5 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 optimisées, notamment en ajustant la température et la durée de la réaction, et le solvant
10 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, et encore plus préférentiellement pendant 0,5 heures à 2 heures), de manière à ce qu'au moins une partie, de préférence la totalité des molécules Q-Z puisse être greffée à la surface des
15 nanoparticules d'électrolyte. 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 d'électrolyte et une écorce en polymère, de préférence en PEO. L'épaisseur de l'écorce
20 peut être typiquement comprise entre 1 nm et 100 nm ; cette épaisseur peut être déterminée par microscopie électronique par transmission, typiquement après marquage du polymère par l'oxyde de ruthénium (RuO₄).

Avantageusement, les nanoparticules ainsi fonctionnalisées sont ensuite purifiées, de préférence, par des cycles de centrifugations et redispersions successives et /ou par
25 filtration tangentielle. Dans un mode de réalisation, la suspension colloïdale de nanoparticules d'électrolyte fonctionnalisées est centrifugée de manière à séparer les particules fonctionnalisées des molécules Q-Z n'ayant pas réagi présentes dans le surnageant. Après centrifugation, le surnageant est éliminé. Le culot comprenant les particules fonctionnalisées est redispersé dans le solvant. Avantageusement, le culot
30 comprenant les particules fonctionnalisées est redispersé dans une quantité de solvant permettant d'atteindre l'extrait sec souhaité. Cette redispersion peut être effectuée par tout moyen, notamment par l'emploi d'un bain à ultrasons ou encore sous agitation magnétique et/ou manuelle.

Plusieurs cycles de centrifugations et redispersions successives peuvent être effectués de
35 manière à éliminer les molécules Q-Z n'ayant pas réagi. De préférence on réalise au

moins un, encore plus préférentiellement au moins deux cycles de centrifugations et redispersions successifs.

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

- 5 Avantageusement, l'extrait sec d'une suspension de nanoparticules d'électrolyte 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.

Autres électrolytes utilisables dans des batteries selon l'invention

- 10 Lorsque le polymère employé comme écorce dans les particules cœur/écorce est un polymère greffé comportant des groupements ioniques possédant des ions de lithium Li^+ ou encore un polymère greffé comportant des groupements OH dont l'hydrogène a été, au moins en partie, de préférence totalement, substitué par du lithium, il est possible d'utiliser comme cœur, des nanoparticules isolantes électriquement qui ne sont pas
- 15 forcément conductrices des ions lithium. A titre d'exemple, on peut employer comme nanoparticules isolantes électriquement des nanoparticules d' Al_2O_3 , de SiO_2 ou de ZrO_2 .

5.2.4 Elaboration d'une couche d'électrolyte à partir de nanoparticules d'électrolyte fonctionnalisées par un polymère sur l'organe anodique et/ou sur la cathode

- 20 Les nanoparticules d'électrolyte fonctionnalisées par un polymère comme cela a été décrit ci-dessus, peuvent être déposées sur l'organe anodique et/ou sur la cathode 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 centrifuge, par enduction au rideau, par raclage, par enduction de type slot-die ou par d'autres techniques de dépôt
- 25 appropriées et connues de l'homme du métier permettant l'utilisation d'une suspension de nanoparticules d'électrolyte fonctionnalisées. Ces procédés sont simples, sûrs, facile à mettre en œuvre et à industrialiser. On préfère l'électrophorèse ou l'enduction par trempage ou de type slot-die. Ces deux techniques d'enduction permettent de réaliser facilement des couches compactes sans défauts.
- 30 Avantageusement, l'extrait sec de la suspension de nanoparticules d'électrolyte fonctionnalisées par du polymère utilisées pour déposer une couche d'électrolyte par voie électrophorétique, par dip-coating ou par d'autres techniques de dépôt connues de l'homme du métier selon l'invention est inférieur à 50% massique ; une telle suspension est suffisamment stable lors du dépôt.

- Les procédés par enduction peuvent être utilisés quelle que soit la nature chimique des nanoparticules employées, et sont préférés lorsque les nanoparticules d'électrolyte fonctionnalisées par du polymère sont peu ou pas chargées électroniquement. Elles permettent de simplifier la gestion des bains par rapport aux techniques de dépôt par voie électrophorétique, car la composition du bain reste constante. La même remarque s'applique à l'impression par jet d'encre qui permet de faire des dépôts localisés, à l'instar du procédé de raclage à travers un masque. L'électrophorèse permet de déposer des particules de manière uniforme sur de larges surfaces avec une vitesse de dépôt élevée.
- Afin d'obtenir une couche d'une épaisseur désirée, l'étape de dépôt par trempage des nanoparticules d'électrolyte ou fonctionnalisées par du polymère suivie de l'étape de séchage de la couche obtenue sont répétées autant de fois que nécessaire. 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 et à industrialiser, et il permet d'obtenir une couche finale homogène et compacte.
- Comme indiqué ci-dessus, un polymère préféré pour la fonctionnalisation est le PEO.

5.2.5 Séchage et densification de la couche de nanoparticules d'électrolyte fonctionnalisées par un polymère

- Après dépôt, la couche de nanoparticules obtenue solide doit être séchée. Le séchage ne doit pas induire la formation de fissures. Pour cette raison il est préféré de l'effectuer dans des conditions d'humidité et de température contrôlées. Nous décrivons ici un mode de réalisation préféré avec du PEO, qui peut être utilisé ainsi que d'autres polymères, notamment ceux cités dans la section 5.2.1. La majorité des polymères, et en particulier de ces polymères, ne présente ni une conductivité électronique ni une conductivité ionique. Pour rendre ces polymères conducteurs ioniques, on dispose de plusieurs voies. On peut dissoudre des sels de lithium dans le polymère, on peut ajouter des électrolytes liquides dans le polymère pour en faire un gel, ou on peut ajouter des nanoparticules conductrices dans le polymère ; ce dernier mode de réalisation est particulièrement avantageux. On peut aussi utiliser comme polymère, des polymères greffés comportant des groupements ioniques possédant des ions de lithium Li^+ ou encore des polymères greffés comportant des groupements OH dont l'hydrogène a été au moins en partie, de préférence totalement, substitué par du lithium. Cette substitution peut être réalisée par simple immersion des particules cœur-écorce comportant en surface des groupements OH dans une solution de LiOH à 80°C pendant 8h.

- Avantageusement, ces couches présentent des nanoparticules d'électrolyte cristallisées liées entre elles par du PEO amorphe. Avantageusement, ces couches ont une teneur en nanoparticules d'électrolyte supérieure à 35%, de préférence supérieure à 50%, préférentiellement supérieure à 60% et encore plus préférentiellement supérieure à 70% volumique.
- Avantageusement, les nanoparticules d'électrolyte présentes dans ces couches ont une taille D_{50} inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 50 nm et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 30 nm ; cette valeur se rapporte au « cœur » des nanoparticules « cœur – écorce ». Cette taille de particules assure une bonne conductivité des ions de lithium entre les particules d'électrolyte et le PEO.
- La couche d'électrolyte obtenue après séchage a une épaisseur inférieure à 15 μm , de préférence inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 8 μm afin de limiter l'épaisseur et le poids de la batterie sans amoindrir ses propriétés.
- La densification de cette couche de nanoparticules se fait avantageusement à un stade ultérieur du procédé, à savoir lors de l'assemblage de la cellule par thermocompression des deux sous-ensembles, organe anodique et cathode, avec ce film d'électrolyte séché entre les deux. La densification permet de diminuer la porosité de la couche. La structure de la couche obtenue après densification est continue, quasiment sans porosité, et les ions peuvent y migrer aisément, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des électrolytes liquides contenant des sels de lithium, de tels électrolytes liquides étant à l'origine de la faible tenue thermique des batteries, et de la mauvaise tenue en vieillissement des batteries. Les couches à base d'électrolyte solide et de PEO obtenues après séchage et densification présentent généralement une porosité inférieure à 20%, de préférence inférieure à 15% en volume, encore plus préférentiellement inférieure à 10 % en volume, et de manière optimale inférieure à 5 % en volume. Cette valeur peut être déterminée par microscopie électronique en transmission sur une coupe.
- D'une manière générale, la densification de la couche d'électrolyte 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, et surtout du polymère de l'écorce ; 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 une température comprise entre la température ambiante et la température de fusion 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
5 dépasser 200 °C (ou encore plus préférentiellement 100 °C) afin d'éviter la dégradation du PEO.

La densification des nanoparticules d'électrolyte fonctionnalisées par du PEO peut être obtenue uniquement par compression mécanique (application d'une pression mécanique) car l'écorce de ces nanoparticules comprend du PEO, polymère aisément déformable à
10 une pression relativement basse. 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.

Les inventeurs ont observé qu'aux interfaces le PEO est amorphe et assure un bon contact ionique entre les particules d'électrolytes solides. Le PEO peut ainsi conduire les
15 ions de lithium, et ce, même en l'absence d'électrolyte liquide. 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.

La couche d'électrolyte obtenue après densification a une épaisseur inférieure à 15 µm, de préférence inférieur à 10 µm, de préférence inférieur à 8 µm, afin de limiter l'épaisseur
20 et le poids de la batterie sans amoindrir ses propriétés.

Comme indiqué ci-dessus, le procédé de densification qui vient d'être décrit peut être effectué lors de l'assemblage de la batterie ; ce procédé d'assemblage sera décrit ci-dessous.

25 5.3 Assemblage d'une batterie comprenant un organe anodique selon l'invention et une couche d'électrolyte obtenue à partir de nanoparticules d'électrolyte fonctionnalisées par du polymère

Nous décrivons ici la réalisation d'une batterie avec un organe anodique selon l'invention et une couche d'électrolyte obtenue à partir de nanoparticules d'électrolyte
30 fonctionnalisées par du polymère.

On dépose la couche d'électrolyte par électrophorèse ou par une technique d'enduction (telle que l'enduction par trempage, l'enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente, l'enduction par rideau) ou par tout autre moyen approprié sur au moins une couche de cathode **22** recouvrant un substrat **21** et/ou sur au moins une couche d'organe
35 anodique **12** recouvrant un substrat **11**; dans les deux cas ledit substrat doit présenter

une conductivité suffisante pour pouvoir agir comme collecteur de courant cathodique ou anodique, respectivement.

On empile les couches de cathode et d'organe anodique dont au moins une est revêtue de la couche d'électrolyte.

- 5 Cet empilement comprenant une succession alternée de cathode et d'anode, recouvertes d'une couche d'électrolyte solide est ensuite pressé à chaud sous vide, étant entendu qu'au moins un organe anodique selon l'invention est employé dans cet empilement.

L'assemblage de la cellule formée par un organe anodique selon l'invention **12**, la couche d'électrolyte **13**, **23** et une couche de cathode **22** se fait à par pression à chaud, de
10 préférence sous atmosphère inerte. La température est avantageusement comprise entre 20 °C et 300 °C, de préférence entre 20 °C et 200 °C, et encore plus préférentiellement entre 20 °C et 100 °C. La pression est avantageusement uniaxiale et comprise entre 10 MPa et 200 MPa, et préférentiellement entre 50 MPa et 200 MPa.

On obtient ainsi une cellule qui est totalement solide et rigide.

15

Nous décrivons ici un autre exemple de fabrication d'une batterie à ions de lithium selon l'invention. Ce procédé comprend les étapes de :

- (1) Approvisionnement
 - a. d'au moins un substrat conducteur préalablement recouvert d'une cathode
20 appelé ci-après « couche de cathode » **22**,
 - b. d'au moins un substrat conducteur préalablement recouvert d'un organe anodique selon l'invention **12**,
 - c. d'une suspension colloïdale de nanoparticules cœur-écorce comprenant des particules d'un matériau pouvant servir comme électrolyte, sur lesquelles se
25 trouvent greffées une écorce en polymère, de préférence en PEO,
- (2) Dépôt d'une couche desdites nanoparticules cœur-écorce par tout moyen approprié, de préférence par slot-die coating, par le procédé d'enduction par trempage, par le procédé d'impression par jet d'encre, par enduction au rouleau, par enduction centrifuge, par enduction au rideau, par raclage, par dépôt
30 électrophorétique à partir de ladite suspension colloïdale sur au moins une couche de cathode ou d'organe anodique obtenue à l'étape (1),
- (3) Séchage de la couche d'électrolyte ainsi obtenue, de préférence sous vide, ou dans des conditions anhydres,
- (4) Empilement des couches de cathode et d'organe anodique dont au moins une est
35 revêtue de la couche d'électrolyte **13**, **23**,

- (5) Traitement de l'empilement des couches de cathode et d'organe anodique obtenu à l'étape (4) par compression mécanique et/ou traitement thermique de manière à assembler les couches d'électrolyte présentes sur les couches de cathode et d'organe anodique.

5 Avantageusement, l'étape (5) est réalisée par thermocompression à basse température.

Une fois l'assemblage réalisé, un système rigide, multicouche constitué d'une ou de plusieurs cellules assemblées est obtenu.

Lorsque l'organe anodique ou l'anode selon l'invention, notamment lorsque la couche poreuse d'un matériau conducteur d'ions de lithium, isolant électroniquement, est en
10 contact avec une couche d'électrolyte obtenue à partir de nanoparticules d'électrolyte solide isolantes électroniquement et fonctionnalisées par un polymère tel que le PEO, cela permet d'une part d'assurer un bon contact ionique entre l'anode selon l'invention et l'électrolyte solide, et, d'autre part, d'éviter l'apparition de dendrites de lithium dans la
15 couche d'électrolyte. Cette qualité de contact ionique est liée au fait que les écorces de polymère tel que de PEO viennent enrober la surface des nanoparticules de l'anode selon l'invention au niveau du contact entre l'anode et cet électrolyte solide, évitant ainsi d'avoir des contacts ponctuels.

6 Encapsulation

20 Les cellules ou la batterie constituées de plusieurs cellules élémentaires décrite précédemment et entièrement rigide doit ensuite être encapsulé(e) par une méthode appropriée pour assurer sa protection vis-à-vis de l'atmosphère.

La présente invention est compatible avec différents systèmes d'encapsulation ou plus généralement de packaging. A titre d'exemple, nous décrivons ici de manière détaillée un
25 système d'encapsulation particulier, avec son procédé de dépôt, qui donne satisfaction pour réaliser une batterie qui utilise l'organe anodique, objet de la présente invention.

Compte tenu du fait que la batterie en état de fonctionnement présente une anode en lithium métallique qui présente une très grande réactivité par rapport à l'eau, le système d'encapsulation doit présenter une excellente étanchéité à la vapeur d'eau et à l'oxygène.

30 Compte tenu du fait que lors de l'encapsulation de la batterie l'anode ne contient pas encore du lithium métallique (qui n'est formé que lors du chargement de la batterie), les procédés de fabrication de l'encapsulation, et notamment ceux de premières couches, ne sont pas impactés par la présence de lithium métallique (qui risquerait de polluer les réacteurs utilisés pour le dépôt des certaines couches du système d'encapsulation par
35 ALD).

Le système d'encapsulation **30** comprend au moins une couche, et représente de préférence un empilement de plusieurs couches. Ces couches d'encapsulation doivent être stables chimiquement au contact du lithium métallique et au potentiel de fonctionnement des cathodes, elles doivent également, résister aux fortes températures et
5 être parfaitement imperméables à l'atmosphère (couche barrières). On peut utiliser une des méthodes décrites dans les demandes de brevet WO 2017/115032, WO 2016/001584, WO 2016/001588 ou WO 2014/131997.

D'une manière générale, ladite au moins une couche d'encapsulation doit revêtir au moins
10 quatre des six faces de ladite batterie, et au moins partiellement les deux autres faces de la batterie qui comprennent les terminaisons. Sur ces deux autres faces, on peut laisser dépasser des languettes de collecteur de courant non revêtues pour reprendre la connexion. Cela évite la difficulté de réaliser des terminaisons étanches avec des métaux stables aux potentiels de fonctionnement des anodes et des cathodes.
15 Plusieurs modes de réalisation sont envisageables pour l'encapsulation ; de manière plus précise, et à titre d'exemple, nous en décrivons ici deux.

Un premier mode de réalisation sera décrit en relation avec les figures 5, 6 et 7.

Selon ce mode de réalisation et comme représenté en figure 5, chaque cathode **1110**
20 comprend un corps principal **1111**, un corps secondaire **1112** situé sur un premier bord latéral **1101**, ainsi qu'un espace **1113** libre de tout matériau d'électrode, d'électrolyte et/ou de substrat collecteur de courant. Ce dernier, dont la largeur correspond à celle du canal **1018** de la fente **1014** décrite ci-dessus, s'étend entre les bords longitudinaux. De manière analogue, chaque anode **1130** comprend un corps principal **1131**, ainsi qu'un
25 corps secondaire **1132** situé sur le bord latéral **1102**, opposé à celui **1101**. Le corps principal **1131** et le corps secondaire **1132** sont séparés par un espace libre **1133** de tout matériau d'électrode, d'électrolyte et/ou de substrat collecteur de courant, reliant les bords longitudinaux, i.e. s'étendant entre les bords longitudinaux **1103** et **1104**. Les deux espaces libres **1113** et **1133** sont mutuellement symétriques, par rapport à l'axe médian
30 *Y100*.

Un premier trou débouchant **51** réalisé dans le corps principal de la cathode, s'étend dans le prolongement d'un second trou débouchant réalisé dans le corps secondaire de l'anode, de sorte que ces trous s'étendent les uns dans le prolongement des autres, et forment un premier passage débouchant **61** qui traverse de part en part la batterie, et que

le premier trou débouchant réalisé dans le corps principal de l'anode s'étend dans le prolongement d'un second trou débouchant **52** réalisé dans le corps secondaire de la cathode, de sorte que ces trous **52** s'étendent les uns dans le prolongement des autres, et forment un second passage débouchant **63** qui traverse de part en part la batterie.

- 5 Les premier et second passages **61/63** ménagés sur la batterie selon l'invention, sont remplis par des moyens conducteurs destinés à réaliser la connexion électrique entre les cellules de la batterie comme représenté en figures 6A, 6B et 6C. Ces moyens conducteurs font saillie au niveau des surfaces supérieure et inférieure de la batterie.

- Les moyens conducteurs peuvent être obtenus à partir de matériaux conducteurs électriques. Avantageusement, le coefficient WVTR de ces moyens conducteurs est
10 extrêmement faible ; ces moyens conducteurs sont étanches. Ils sont en contact intime avec les zones de connexion électrique de l'empilement.

- A titre d'exemple, les moyens conducteurs peuvent être une barre formée d'un matériau conducteur électrique, tel qu'un verre conducteur ou un métal introduit à l'état fondu ou
15 par tout moyen adapté dans le passage. Au terme de sa solidification, ce matériau forme la barre précitée dont les deux extrémités opposées définissent, de préférence, des têtes de fixation comme cela est représenté en figure 6A. Les moyens conducteurs peuvent aussi être une tige métallique **71,73** à ajustement serré, dont les deux extrémités opposées définissent, de préférence, des têtes de fixation, comme cela est représenté en
20 figure 6B. Les moyens conducteurs peuvent aussi être une tige métallique entourée d'un matériau fourreau conducteur électrique, le fourreau pouvant être obtenu à partir d'un verre ou d'un métal introduit à l'état fondu ou par tout moyen adapté dans le passage. Au terme de sa solidification, ce matériau forme la tige métallique entourée d'un matériau fourreau conducteur électrique précitée dont les deux extrémités opposées définissent, de
25 préférence, des têtes de fixation comme cela est représenté en figure 6C.

- De manière avantageuse, et afin de faciliter le contact électrique entre le collecteur de courant et les zones de connexion électrique, les moyens conducteurs employés et les collecteurs sont de même nature chimique. A titre d'exemple, on utilisera, de préférence, dans l'extrémité anodique, des moyens conducteurs et des collecteurs de courant
30 anodique en cuivre. De préférence, dans l'extrémité cathodique, les moyens conducteurs et les collecteurs de courant cathodique sont élaborés à partir des mêmes matériaux.

- Le faite de chacune de ces têtes de fixation ou chacune des extrémités opposées des moyens conducteurs pourra définir une zone de connexion électrique, à savoir une zone
35 de connexion anodique **75 / 75'** ou cathodique **76 / 76'** de la batterie selon l'invention, de

manière à ce que la batterie comprenne au moins une zone de connexion anodique **75 / 75'** et au moins une zone de connexion cathodique **76 / 76'**, comme cela est visible sur la figure 7.

5 Cette cellule est encapsulée sur ses six faces, sauf aux endroits où le moyen conducteur dépasse.

Avantageusement, la batterie ou l'assemblage, peut être recouvert(e) d'un système d'encapsulation 30 formé par un empilement de plusieurs couches, à savoir d'une séquence, de préférence de z séquences, comprenant, successivement, une première
10 couche de recouvrement, de préférence choisi parmi le parylène, le parylène de type F, le polyimide, les résines époxy, le polyamide et/ou un mélange de ceux-ci, déposée sur l'empilement de feuilles d'anode et de cathode, et une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, déposée par dépôt de couches atomiques sur ladite première couche de recouvrement. Ladite deuxième couche doit être
15 capable d'agir comme barrière à la perméation de l'eau. Elle doit aussi être isolante. Pour obtenir de bonnes propriétés de barrière on préfère les céramiques, les verres et les vitrocéramiques, tous déposés par ALD ou HDPCVD. En revanche, les polymères sont certes isolants électriquement mais pas très étanches.

Cette séquence peut être répétée au moins une fois. Cette séquence multicouche a un
20 effet barrière. Plus la séquence du système d'encapsulation sera répétée, plus cet effet barrière sera important. Il sera d'autant plus important que les couches minces déposées seront nombreuses.

Avantageusement, la première couche de recouvrement est une couche polymérique en résine epoxy, ou en polyimide, en polyamide, ou en poly-para-xylylène (plus connu sous
25 le terme parylène), de préférence à base de polyimide et/ou de parylène. Cette première couche de recouvrement permet de protéger les éléments sensibles de la batterie de son environnement. L'épaisseur de ladite première couche de recouvrement est, de préférence, comprise entre 0,5 µm et 3 µm.

De manière préférée on choisit pour la première couche d'encapsulation un matériau
30 extrêmement stable au contact avec le lithium métallique, comme le parylène ou un polyimide. Par ailleurs, le parylène utilisé comme première couche d'encapsulation est élaboré à partir d'un monomère qui est une molécule assez grande par rapport à la taille des mesoporosités de la structure hôte ; ainsi elle n'entre pas dans le réseau de mésoporosité lors de son dépôt par ALD, mais referme l'accès aux nanoporosités lors de

la formation du film polymère. D'autres polymères stables au contact du lithium comme un polyimide peut également être utilisé.

Avantageusement, la première couche de recouvrement peut être en parylène de type C, en parylène de type D, en parylène de type N (CAS 1633-22-3), en parylène de type F ou
5 un mélange de parylène de type C, D, N et/ou F. Le parylène (appelé aussi polyparaxylylène ou poly(p-xylylène)) est un matériau diélectrique, transparent, semi cristallin qui présente une grande stabilité thermodynamique, une excellente résistance aux solvants ainsi qu'une très faible perméabilité. Le parylène a également des propriétés barrières permettant de protéger la batterie de son environnement externe. La protection
10 de la batterie est accrue lorsque cette première couche de recouvrement est réalisée à partir de parylène de type F. Elle peut être déposée sous vide, par une technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Cette première couche d'encapsulation est avantageusement obtenue à partir de la condensation de monomères gazeux déposés par une technique de dépôt chimique en
15 phase vapeur (CVD) sur les surfaces, ce qui permet d'avoir un recouvrement conforme, mince et uniforme de l'ensemble des surfaces de l'empilement accessibles. Elle permet de suivre les variations de volume de la batterie lors de son fonctionnement et facilite la découpe propre des batteries de par ses propriétés élastiques.

L'épaisseur de cette première couche d'encapsulation est comprise entre 2 μm et 10 μm ,
20 de préférence comprise entre 2 μm et 5 μm et encore plus préférentiellement d'environ 3 μm . Elle permet de recouvrir l'ensemble des surfaces accessibles de l'empilement, de fermer uniquement en surface l'accès aux pores de l'organe anodique selon l'invention de ces surfaces accessibles et d'uniformiser la nature chimique du substrat. La première couche de recouvrement ne rentre pas dans les pores de l'organe anodique, la taille des
25 polymères déposés étant trop grande pour qu'ils rentrent dans les pores de l'empilement.

Cette première couche de recouvrement est avantageusement rigide ; elle ne peut pas être considérée comme une surface souple.

Dans un mode de réalisation on dépose une première couche de parylène, tel qu'une couche de parylène C, de parylène D, une couche de parylène N (CAS 1633-22-3) ou une
30 couche comprenant un mélange de parylène C, D et/ou N. Le parylène (appelé aussi polyparaxylylène ou poly(p-xylylène)) est un matériau diélectrique, transparent, semi cristallin qui présente une grande stabilité thermodynamique, une excellente résistance aux solvants ainsi qu'une très faible perméabilité.

Cette couche de parylène protège les éléments sensibles de la batterie de leur
35 environnement. Cette protection est accrue lorsque cette première couche

d'encapsulation est réalisée à partir de parylène N. Toutefois, les inventeurs ont observé que cette première couche, lorsqu'elle est à base de parylène, ne présente pas une stabilité suffisante en présence d'oxygène, et son étanchéité n'est pas toujours satisfaisante. Lorsque cette première couche est à base de polyimide, elle ne présente
5 pas une étanchéité suffisante, notamment en présence d'eau. Pour ces raisons on dépose avantageusement une deuxième couche qui enrobe la première couche.

Avantageusement, une deuxième couche de recouvrement composée d'une matière électriquement isolante, de préférence inorganique, est déposée par une technique de dépôt conformal, telle que le dépôt de couches atomiques (ALD), sur cette première
10 couche. Ainsi on obtient un recouvrement conformal de l'ensemble des surfaces accessibles de l'empilement préalablement recouvert de la première couche de recouvrement, de préférence d'une première couche de parylène et/ou de polyimide ; cette deuxième couche est de préférence une couche inorganique.

La croissance de la couche déposée par ALD est influencée par la nature du substrat.
15 Une couche déposée par ALD sur un substrat présentant différentes zones de natures chimiques différentes aura une croissance inhomogène, pouvant engendrer une perte d'intégrité de cette deuxième couche de protection.

Les techniques de dépôt par ALD sont particulièrement bien adaptées pour recouvrir des surfaces présentant une forte rugosité de manière totalement étanche et conforme. Elles
20 permettent de réaliser des couches conformales, exemptes de défauts, tels que des trous (couches dits « pinhole free », exempts de trous) et représentent de très bonnes barrières. Leur coefficient WVTR est extrêmement faible. Le coefficient WVTR (Water Vapor Transmission Rate) permet d'évaluer la perméance à la vapeur d'eau du système d'encapsulation : plus le coefficient WVTR est faible plus le système d'encapsulation est
25 étanche. A titre d'exemple, une couche d' Al_2O_3 de 100 nm d'épaisseur déposée par ALD présente une perméation à la vapeur d'eau de 0,00034 g/m².d. La deuxième couche de recouvrement peut être en matériau céramique, en matériau vitreux ou en matériau vitrocéramique, par exemple sous forme d'oxyde, de type Al_2O_3 , de nitrure, de phosphates, d'oxynitrure, ou de siloxane. Cette deuxième couche de recouvrement
30 présente une épaisseur inférieure à 200 nm, de préférence comprise entre 5 nm et 200 nm, plus préférentiellement comprise entre 10 nm et 100 nm, entre 10 nm et 50 nm, et encore plus préférentiellement de l'ordre d'une cinquantaine de nanomètres.

Cette deuxième couche de recouvrement permet d'une part, d'assurer l'étanchéité de la structure, i.e. d'empêcher la migration de l'eau à l'intérieur de la structure, et d'autre part
35 de protéger la première couche de recouvrement de l'atmosphère et des expositions

thermiques afin d'éviter sa dégradation. Cette seconde couche améliore la durée de vie de la batterie encapsulée.

Toutefois, ces couches déposées par ALD sont très fragiles mécaniquement et nécessitent une surface d'appui rigide pour assurer leur rôle protecteur. Le dépôt d'une
5 couche fragile sur une surface souple conduirait à la formation de fissures, engendrant une perte d'intégrité de cette couche de protection.

Avantageusement, une troisième couche de recouvrement est déposée sur la deuxième couche de recouvrement ou sur un système d'encapsulation **30** formé par un empilement
10 de plusieurs couches comme décrit précédemment, à savoir d'une séquence, de préférence de z séquences du système d'encapsulation avec $z \geq 1$, pour augmenter la protection des cellules batteries de leur environnement externe. Typiquement, cette troisième couche est en polymère, par exemple en silicone (déposé par exemple par imprégnation ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à partir
15 d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO)), ou en résine epoxy, ou en polyimide, ou en parylène. Ladite troisième couche peut également être composée d'un verre à bas point de fusion, de préférence d'un verre dont le point de fusion est inférieur à 600°C. Elle peut être déposée par HDPCVD (High Density Plasma Chemical Vapor Deposition). Le verre à bas point de fusion peut notamment être choisi parmi $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ et PbO-SiO_2 .
20

En outre, le système d'encapsulation peut comprendre une succession alternée de couches de parylène et/ou de polyimide, de préférence d'environ 3 μm d'épaisseur, et de couches composées d'une matière électriquement isolante telles que des couches
25 inorganiques déposées de manière conformale par ALD ou HDPCVD pour créer un système d'encapsulation multi-couches. Afin d'améliorer les performances de l'encapsulation, le système d'encapsulation peut avantageusement comprendre une première couche de parylène et/ou de polyimide, de préférence d'environ 3 μm d'épaisseur, une deuxième couche composée d'une matière électriquement isolante, de préférence une couche inorganique, déposée de manière conformale par ALD ou HDPCVD sur la première couche, une troisième couche de parylène et/ou de polyimide,
30 de préférence d'environ 3 μm d'épaisseur déposée sur la deuxième couche et une quatrième couche composée d'une matière électriquement isolante déposée de manière conformale par ALD ou HDPCVD sur la troisième couche.

35

La batterie ou l'assemblage ainsi encapsulé(e) dans cette séquence du système d'encapsulation, de préférence dans z séquences, peut ensuite être revêtu d'une dernière couche de recouvrement de manière à protéger mécaniquement l'empilement ainsi encapsulé et éventuellement lui conférer un aspect esthétique. Cette dernière couche de recouvrement protège et améliore la durée de vie de la batterie. Avantageusement cette dernière couche de recouvrement est également choisie pour résister à une température élevée, et présente une résistance mécanique suffisante pour protéger la batterie lors de son utilisation ultérieure. Avantageusement, l'épaisseur de cette dernière couche de recouvrement est comprise entre $1\text{ }\mu\text{m}$ et $50\text{ }\mu\text{m}$. Idéalement, l'épaisseur de cette dernière couche de recouvrement est d'environ $10\text{-}15\text{ }\mu\text{m}$, une telle gamme d'épaisseur permet de protéger la batterie contre l'endommagement mécanique.

Avantageusement, une dernière couche de recouvrement est déposée sur un système d'encapsulation formé par un empilement de plusieurs couches comme décrit précédemment, à savoir d'une séquence, de préférence de z séquences du système d'encapsulation avec $z \geq 1$, de préférence sur cette succession alternée de couches de parylène ou de polyimide, de préférence d'environ $3\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur et de couches inorganiques déposées de manière conformale par ALD ou HDPCVD, pour augmenter la protection des cellules batteries de leur environnement externe et les protéger contre l'endommagement mécanique. Cette dernière couche d'encapsulation présente, de préférence, une épaisseur d'environ $10\text{-}15\text{ }\mu\text{m}$.

Cette dernière couche de recouvrement est de préférence à base de résine époxy, de polyéthylène naphtalate (PEN), de polyimide, de polyamide, de polyuréthane, de silicone, de silice sol-gel ou de silice organique ou de verre déposé par HDPCVD. Avantageusement, cette dernière couche de recouvrement est déposée par trempage. Typiquement, cette dernière couche est en polymère, par exemple en silicone (déposé par exemple par trempage ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à partir d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO)), ou en résine epoxy, ou en polyimide, ou en parylène. Par exemple, on peut déposer par injection d'une couche de silicone (épaisseur typique environ $15\text{ }\mu\text{m}$) pour protéger la batterie contre l'endommagement mécanique. Le choix d'un tel matériau vient du fait qu'il résiste à des températures élevées et la batterie peut ainsi être assemblée aisément par soudure sur des cartes électroniques sans apparition de transitions vitreuses. Avantageusement, l'encapsulation de la batterie est réalisée sur au moins quatre des six faces de l'empilement. Les couches d'encapsulation entourent la périphérie de l'empilement, le reste de la protection à l'atmosphère étant assuré par les couches obtenues par les terminaisons.

7 Terminaisons

Le bon choix des terminaisons est important dans le cadre de la présente invention, du fait du potentiel très fortement réducteur de l'anode. D'une manière générale les connexions électriques doivent être réalisées avec des matériaux stables au potentiel de fonctionnement des différentes électrodes. Par exemple, les terminaisons en cuivre peuvent être réalisées au niveau de l'anode, et au niveau de la cathode on peut utiliser des encres conductrices chargées en carbone.

On peut déposer les terminaisons localement sur les substrats métalliques afin de laisser une épargne. Ensuite on encapsule toute la batterie et on revient prendre les contacts en coupant la languette qui dépasse.

Ces zones de contact électrique sont, de préférence, disposées sur des côtés opposés de l'empilement de la batterie pour collecter le courant. Les connexions sont métallisées à l'aide de techniques connues de l'homme du métier.

Les terminaisons peuvent être réalisées sous forme d'une seule couche métallique, d'étain par exemple ou encore être constituées de multicouches. De préférence, les terminaisons sont constituées, aux abords des connexions cathodique et anodique, d'un premier empilement de couches comprenant successivement une première couche de polymère conducteur, tel qu'une résine chargée à l'argent, d'une seconde couche de nickel déposée sur la première couche et d'une troisième couche d'étain déposée sur la deuxième couche. Les couches de nickel et d'étain peuvent être déposées par des techniques d'électrodéposition.

Dans ce complexe à trois couches, la couche de nickel protège la couche de polymère pendant les étapes d'assemblage par soudure, et la couche d'étain assure la soudabilité de l'interface de la batterie.

Les terminaisons permettent de reprendre les connexions électriques positives et négatives, de préférence, sur les faces opposées de la batterie. Les connexions cathodiques sortent, de préférence, sur un côté latéral de la batterie, et les connexions anodiques sont disponibles, de préférence, sur l'autre côté latéral.

8 Chargement de la batterie

Pour que la batterie puisse fonctionner, elle doit être chargée. Dans la batterie selon l'invention, lors du premier chargement de la batterie, les pores de l'organe anodique vont se charger en lithium métallique ; c'est ainsi que l'anode de la batterie va devenir fonctionnelle. La conduction électronique dans cette anode se fera par l'intermédiaire du lithium qui se déposera dans les pores de la couche poreuse hôte (organe anodique).

L'organe anodique selon l'invention est poreux, de préférence mésoporeux : il possède une très grande surface spécifique. Ces caractéristiques confèrent à l'anode de la batterie une faible résistance ionique.

5 La batterie comprenant un organe anodique selon l'invention peut notamment être une batterie à ions de lithium de puissance supérieure à environ 1 mA h. Il peut en particulier s'agir d'une batterie dite de puissance, qui trouve des applications comme batterie secondaire pour alimenter des dispositifs autonomes tels que des outillages à main ou des dispositifs de transport (vélo, automobile), ou pour absorber l'énergie électrique générée par des générateurs intermittents (éoliennes, panneaux photovoltaïques etc).

10

Les batteries, comprenant un organe anodique selon l'invention, peuvent être réalisées avec des cathodes qui sont :

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

9 Avantages de l'invention

25 L'invention présente de nombreux avantages, dont on n'indique ici que quelques aspects. Il était connu d'utiliser des anodes en lithium métallique, mais dû à la grande sensibilité de ce métal par rapport à l'humidité il faut prévoir un système d'encapsulation particulièrement efficace. Les meilleures couches barrières sont obtenues à l'aide de techniques de dépôt de couches minces par ALD et/ou HDPCVD, mais ces dépôts se font
30 dans des chambres sous vide et à une température au-dessus de la température ambiante : à cause de la forte pression de vapeur du lithium ces techniques de dépôt ne sont pas compatibles avec une anode en lithium métallique. Par ailleurs, pendant les cycles de charge et décharge de la batterie, les anodes en lithium présentent des variations de volume de l'ordre de 100 %. Si le système d'encapsulation n'est pas en

mesure d'accommoder cette variation de volume il se fissurera et on aura une perte d'étanchéité.

5 L'invention résout tous ces problèmes en utilisant une anode en lithium métallique formée dans une structure hôte (organe anodique). Une telle anode ne présente plus de variation de volume de l'anode pendant les cycles de charge-décharge de la batterie. Par ailleurs, l'anode en lithium n'est pas encore formée lorsque l'on réalise l'encapsulation, et il est alors possible d'utiliser des techniques de type ALD et HDPCVD, qui permettent d'obtenir des couches d'encapsulation très imperméables par rapport à l'humidité et à l'oxygène.

10 Par ailleurs, les anodes en lithium métallique connues présentent une surface d'échange planaire avec l'électrolyte solide ; la surface d'échange est très faible. Cela limite la puissance de la batterie. La batterie selon l'invention présente une anode ayant une très grande surface d'échange grâce au dépôt du lithium dans une structure hôte mésoporeuse (organe anodique). La très grande surface spécifique de la structure hôte réduit considérablement les densités locales de courants de l'anode utilisant cette couche poreuse (organe anodique), ce qui favorise la nucléation et le dépôt homogène du lithium métallique dans cette structure. L'augmentation de la surface spécifique améliore ainsi les rendements de la batterie finale et évite la formation de défauts ponctuels pendant les étapes de dépôt et d'extraction du lithium. Ainsi on peut obtenir une batterie ayant une très forte densité de puissance.

20 La combinaison de l'organe anodique selon l'invention avec un électrolyte solide formé de nanoparticules de type cœur-écorce, avec une écorce en un matériau polymère qui est un bon conducteur d'ions de lithium ou qui a été rendu bon conducteur ionique, assure un bon contact ionique entre l'anode et l'électrolyte, et inhibe la formation de dendrites de lithium.

25

10 Remarques supplémentaires sur la conception de batteries selon l'invention

L'organe anodique selon l'invention, qui se transforme en anode lors du premier chargement de la batterie par le dépôt (« plating ») de lithium métallique dans le réseau ouvert mésoporeux de l'organe anodique, peut être utilisé pour fabriquer des cellules batteries présentant une très forte densité d'énergie. Afin d'équilibrer les cellules, il faut mettre en face des anodes des cathodes ayant à peu près les mêmes puissances surfaciques et dont la capacité surfacique de l'anode est légèrement supérieure à celle de la cathode pour éviter que le lithium ne vienne au contact de l'électrolyte solide et crée des dendrites de lithium dans l'électrolyte.

Par ailleurs, dans la technologie selon la présente invention, les électrodes ne peuvent pas être imprégnées après l'assemblage de la cellule : l'imprégnation par un électrolyte liquide ferait entrer du liquide dans la structure mésoporeuse de la structure hôte (i.e. dans l'organe anodique) servant d'anode, ne laissant plus de place pour le plating du lithium métallique. La cathode et l'électrolyte doivent par conséquent être solides pour permettre l'assemblage et le fonctionnement de la cellule.

Pour la cathode, soit on choisit une électrode dense et épaisse, mais cette électrode sera alors très résistive. Par exemple, si l'on prend la conductivité électronique du LiMn_2O_4 comme étant égale à 10^{-2} S/cm , et un dépôt dense d'environ $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur, alors la résistance d'une électrode de 1 cm^2 sera de l'ordre de $10 \text{ k}\Omega$. Aussi, pour combiner une forte épaisseur et une forte densité de puissance, on utilise avantageusement dans le cadre de la présente invention une architecture de cathode dans laquelle on a au préalable réalisé un dépôt mésoporeux de nanoparticules de matériaux de cathode. Cette cathode est soumise à un traitement thermique (« frittage ») jusqu'à l'obtention d'une porosité d'environ 30% (qui permet de conserver à la fois une porosité ouverte et une bonne densité d'énergie volumique). Cette architecture dans laquelle les nanoparticules sont frittées permet de s'affranchir de l'utilisation de liants organiques. Ces liants n'étant pas conducteurs ioniques, le fait qu'ils recouvrent partiellement la surface des matériaux actifs réduit également la puissance de la cellule batterie ; ce problème ne se pose pas avec les nanoparticules au moins partiellement frittées.

La surface spécifique d'une telle cathode est très élevée. La réalisation d'un dépôt d'épaisseur nanométrique d'une couche à conduction électronique, tel que le carbone, sur cette surface spécifique interne permet de réduire considérablement la résistance série (ohmique) de la batterie. Cette réduction est d'autant plus importante que la surface spécifique de la cathode est importante et que la conductivité du graphite en surface est élevée ; ladite conductivité augmente avec l'épaisseur du dépôt.

Une telle cathode mésoporeuse peut être obtenue par un procédé dans lequel :

- (a) on approvisionne un substrat et une suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperses d'au moins un matériau actif de cathode, 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 un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm , de préférence entre 100 nm et 200 nm ,
- (b) on dépose sur ledit substrat une couche à partir de ladite suspension colloïdale approvisionnée à l'étape (a), par une technique sélectionnée 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 raclage, l'enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente, l'enduction par trempage ;
- (c) on sèche ladite couche obtenue à l'étape (b) et on la consolide, par pressage et/ou chauffage, pour obtenir une couche poreuse, de préférence mésoporeuse et inorganique,
- (d) on dépose, sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, un revêtement d'un matériau conducteur électronique, de manière à former ladite électrode poreuse.
- 10 On peut ainsi obtenir des cathodes comprenant une couche poreuse déposée sur un substrat, ladite couche étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 60% en volume, de préférence entre 25 % et 50 %, et des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm,
- Ledit substrat peut être la couche d'électrolyte décrite ci-dessus.
- 15 Cette importante surface spécifique de la cathode permet également de réduire la résistance au transport ionique. Ainsi, dans un mode de réalisation avantageux, on imprègne l'électrode, après le dépôt de la nano-couche conducteur électronique, d'un conducteur ionique. Ce conducteur ionique peut être liquide ou solide, ou encore un gel
- 20 (par exemple un polymère imprégné d'un électrolyte liquide). Il comble les porosités. Ledit conducteur ionique peut être un polymère conducteur ionique, comme décrit ci-dessus en section 5.2.1 ; on peut utiliser du PEO (avec ou sans sel de lithium) fondu pour être suffisamment liquide afin de mouiller dans les mésoporosités. Il est également possible d'imprégner avec des verres conducteurs ioniques fondus (par exemple un verre de type
- 25 borate, mélange de borate et de phosphate) ou avec un sulfure.
- Le risque de formation de dendrites de lithium à travers les films d'électrolyte solide est pris en charge par l'utilisation d'un électrolyte solide hybride, constitué de nanoparticules de phosphates lithiés, conducteurs des ions lithium et stables chimiquement dans une
- 30 large plage de potentiel (qui va de 0 à 6V environ). Les polymères énoncés ci-dessus (par exemple les polymères de type PEO) sont lithiophiles et conduisent les ions lithium lorsqu'ils sont amorphes. L'ajout de sels de lithium et autres liquides ioniques dans ces polymères conduisent au maintien d'une structure amorphe, conductrices des ions lithium, mais induisent un risque de formation de dendrites dans le polymère ; ce risque n'existe
- 35 pas lorsque ces polymères se présentent sous une forme sèche et amorphe.

De la même manière, dans les oxydes céramiques, la formation de dendrites est d'autant moins probable que le matériau d'électrolyte solide est bon isolant électronique. Les électrolytes solides de type Nasicon sont de bien meilleurs isolants électroniques que les grenats par exemple, mais dans toutes ces structures, ce sont les joints de grains qui
 5 restent les points faibles en termes de conductivité électroniques, et qui risquent de voir s'amorcer des propagations de dendrites de lithium métallique.

Aussi, afin de disposer d'un film d'électrolyte solide, bon conducteur ionique et bon isolant électronique, ne donnant pas de risques de formation de dendrites, on utilise avantageusement un électrolyte doté d'une structure core-shell, dans laquelle les
 10 molécules polymère (par exemple de type PEO), sans électrolyte liquide, entourent des nanoparticules de matériaux d'électrolytes solides de type NASICON. Le nanoconfinement des molécules de polymère, tel que du PEO autour des nanoparticules d'électrolyte solide, permet de le conserver dans un état amorphe avec de bonnes propriétés de conduction ionique, sans ajouts de sels de lithium. L'écorce en PEO assure
 15 un bon contact ionique avec l'anode selon l'invention.

Dans une variante de ce mode de réalisation on dépose sur la cathode mésoporeuse revêtue de son nanocoating conducteur électronique, un séparateur mésoporeux à base de nanoparticules stables électrochimiquement et isolantes électroniquement. Ce séparateur est imprégné, en même temps que la cathode, par un polymère conducteur
 20 ionique. Ce polymère, par exemple le PEO éventuellement mélangé avec des sels de lithium et/ou éventuellement mélangé à des liquides ioniques, est chauffé pour être suffisamment liquide pour pouvoir imprégner l'électrode et le séparateur électrolytique, tous les deux mésoporeux.

25 **EXEMPLES :**

Exemple 1 : Réalisation de la structure hôte mésoporeuse (organe anodique) à base de $\text{Li}_{1,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$

On a préparé une première solution, aqueuse : 30 ml d'eau ont été versés dans un bécher, et 2,94 g de phosphate de lithium (LiH_2PO_4) a été ajouté sous agitation. On a
 30 maintenu la solution sous agitation jusqu'à ce que le phosphate de lithium soit complétement dissous. On a ajouté d'abord 2,17mL d'acide orthophosphorique (H_3PO_4 , 85%wt dans l'eau), puis 0,944g de nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ; on a obtenu une solution aqueuse parfaitement limpide.

On a préparé une deuxième solution, alcoolique : 16,13 mL de n-propoxyde de zirconium en solution dans le n-propanol ($(\text{Zr}(\text{OPr})_4$, Zirconium(IV) propoxide, solution à 70 wt. % dans le 1-propanol, n° CAS 23519-77-9) ont été dilués dans 100 mL d'éthanol anhydre.

- La solution alcoolique a ensuite été agitée à l'aide d'un homogénéisateur de type Ultra-turrax™, puis la solution aqueuse a été rapidement ajoutée, sous vive agitation, à la solution alcoolique ; l'agitation a été poursuivie pendant 15 minutes. On a obtenu un milieu réactionnel visqueux contenant un précipité blanc en suspension. Le milieu réactionnel a ensuite été centrifugé à 4000 rpm pendant 20 minutes. Le surnageant incolore a été éliminé.
- 10 Les pots de centrifugation, contenant le précipité, ont ensuite été placés dans une étuve sous vide afin de sécher le précipité pendant une nuit à 50°C. Le précipité séché a ensuite été granulé via un tamis en nylon de maille 500 μm , à l'aide d'une spatule en nylon. La poudre ainsi obtenue, a ensuite été calcinée pendant une heure à 700°C.
- 76 g de poudre calcinée, 2300 g d'éthanol et des billes en zircone yttrée de diamètre de 0,1 mm ont ensuite été introduits dans un broyeur à billes de marque WAB.
- 15 La poudre calcinée a ensuite été broyée pendant 90 minutes dans ce broyeur à billes. Une suspension colloïdale dont la taille de particules est comprise entre 10 nm et 50 nm a été obtenue.
- Les particules de la suspension colloïdale ont ensuite été fonctionnalisées avec de la polyvinylpyrrolidone (PVP : $M_w = 55000 \text{ g/mol}$). Pour ce faire, la suspension colloïdale a été introduite dans un mélange eau-éthanol, et la PVP a été introduite dans ce mélange à hauteur de 10% massique par rapport au $\text{Li}_{1,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$. La suspension a ensuite été concentrée sous vide jusqu'à un extrait sec de 30%.
- 20 Cette suspension concentrée a été déposée par raclage sur un substrat en cuivre. Après séchage, la couche a été calcinée à 400°C sous air afin d'éliminer les organiques, suivi d'un second palier rapide vers 650-700° sous atmosphère inerte afin de parfaire la recristallisation du dépôt. Le film obtenu présente une porosité de l'ordre de 50%.
- 25

Exemple 2 : Réalisation d'un revêtement par ALD sur la structure hôte mésoporeuse (organe anodique) à base de $\text{Li}_{1,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$

- On a déposé une couche mince de ZnO sur la structure hôte mésoporeuse à base de $\text{Li}_{1,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$ disposée sur son substrat en cuivre obtenue selon l'exemple 1, dans un réacteur ALD de type P300B (fournisseur : Picosun), sous une pression d'argon de 2 mbars à 180°C. L'argon a été utilisé ici à la fois comme gaz porteur et pour la purge.
- 35 Avant chaque dépôt un temps de séchage de 3 heures a été appliqué. Les précurseurs

utilisés étaient l'eau et le diéthylzinc. Un cycle de dépôt était constitué des étapes suivantes : Injection du diéthylzinc, purge de la chambre avec l'Ar, injection de l'eau, purge de la chambre avec l'Ar.

- 5 Ce cycle est répété pour atteindre une épaisseur de revêtement de 1,5 nm. Après ces différents cycles, on a séché le produit sous vide à 120°C pendant 12 heures pour éliminer les résidus de réactifs en surface.

Exemple 3 : Réalisation d'une cathode mésoporeuse à base de LiMn_2O_4 :

- 10 On a préparé une suspension de nanoparticules de LiMn_2O_4 par synthèse hydrothermale selon le procédé décrit dans l'article de Liddle et al. intitulée « *A new one pot hydrothermal synthesis and electrochemical caractérisation of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ spinel structured compounds* », Energy & Environmental Science (2010) vol.3, page 1339-1346 : 14,85 g de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 500 ml d'eau. On a ajouté à cette solution 43,1g de KMnO_4 et versé cette phase liquide dans un autoclave. Sous agitation on a
- 15 ajouté 28 ml d'isobutyraldéhyde et de l'eau jusqu'à atteindre un volume total de 3,54 l. L'autoclave a ensuite été chauffé à 180°C et maintenu à cette température pendant 6 heures. Après un lent refroidissement, on a obtenu un précipité noir en suspension dans le solvant. Ce précipité a été soumis à une succession d'étapes de centrifugation - redispersion dans l'eau, jusqu'à obtenir une suspension agrégée avec une conductivité
- 20 d'environ 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et un potentiel zeta de -30mV. Les agrégats obtenus étaient constitués de particules primaires agrégées de taille de 10 à 20 nm. Les agrégats obtenus avaient une forme sphérique et un diamètre moyen d'environ 150 nm ; ils ont été caractérisés par diffraction aux rayons X et microscopie électronique.

- On a ensuite ajouté à la suspension aqueuse d'agrégats environ 10 à 15 % en masse de
- 25 polyvinylpyrrolidone (PVP) à 360 000 g/mol. L'eau a été évaporée jusqu'à ce que la suspension d'agrégats ait un extrait sec de 10%. L'encre ainsi obtenue a été appliquée sur un feuillard en acier inoxydable (316L) d'une épaisseur de 5 μm . La couche obtenue a été séchée dans une étuve contrôlée en température et d'humidité afin d'éviter la formation de fissures au séchage. On a répété le dépôt d'encre et le séchage pour obtenir
- 30 une couche d'environ 10 μm d'épaisseur.

- Cette couche a été consolidé à 600 °C pendant 1 h dans l'air afin de souder les nanoparticules primaires entre elles, d'améliorer l'adhérence au substrat et de parfaire la recristallisation du LiMn_2O_4 . La couche poreuse ainsi obtenue présente une porosité ouverte d'environ 45 % en volume avec des pores d'une taille comprise entre 10 nm et 20
- 35 nm.

La couche poreuse a ensuite été imprégnée par une solution de saccharose, puis a été recuite à 400°C sous N₂ afin d'obtenir un nano-revêtement de carbone sur la totalité de la surface accessible.

5 Exemple 4 : Fabrication d'une batterie utilisant un organe anodique selon l'invention

Des structures hôtes mésoporeuses (organe anodique) à base de $\text{Li}_{1,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$ d'une épaisseur d'environ 100 µm ont été réalisées selon l'exemple 1. On a appliqué une couche de ZnO selon l'exemple 2. Le collecteur de courant anodique était en Ti, Ni ou Mo (épaisseur environ 5 µm à 10 µm).

- 10 On a réalisé des cathodes en $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ d'une épaisseur de 150 µm avec une mésoporosité de 35 % ; un nano-revêtement de carbone a été appliqué comme décrit à la fin de l'exemple 3 ci-dessus. Le collecteur de courant cathodique était en Cu ou Mo (épaisseur environ 5 µm à 10 µm). On a imprégné les cathodes avec une solution
- 15 liquide ionique rentre instantanément par capillarité dans les porosités. Le système a été maintenu en immersion pendant 1 minute, puis la surface a été séchée par une lame de N₂.

On a déposé une couche dense de nanoparticules de $\text{Li}_{1,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$ enrobées de PEO (alternativement : nanoparticules de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ enrobées de PEO) sur

20 l'organe anodique et sur la cathode ; ces nanoparticules avaient une distribution de taille polydisperse comme décrit dans le mode de réalisation particulier dans la partie Description.

On a assemblé les deux sous-systèmes de manière à ce que les couches de $\text{Li}_{1,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$ enrobées de PEO soient en contact. Cet assemblage a été réalisé par

25 pressage ; on a ainsi formé une cellule.

Exemple 5 : Fabrication d'une batterie utilisant un organe anodique selon l'invention

On a fabriqué d'autres batteries selon l'invention, qui présentaient la structure suivante :

- Le collecteur anodique était une feuille en cuivre ou molybdène d'une épaisseur d'environ 5
- 30 µm à 10 µm. L'organe anodique, déposé sur ce collecteur, avait une épaisseur d'environ 100 µm et était en $\text{Li}_{1,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$, avec une mésoporosité d'environ 50% ; un revêtement de ZnO a été déposé dans ce réseau mésoporeux par ALD.

Le collecteur de courant cathodique était une feuille en titane, nickel ou molybdène d'une épaisseur d'environ 5 à 10 µm. La cathode, déposée sur ce collecteur avec une épaisseur

- d'environ 150 μm , était en $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$, avec une mésoporosité d'environ 35 % ; un revêtement de carbone a été déposé dans ce réseau mésoporeux par ALD ou CSD. Le séparateur était une couche de $\text{Li}_{1,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$ ou $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ avec du PEO. L'électrolyte d'imprégnation de la cathode était du PEO comprenant du LiTDI.
- 5 Cette batterie présentait une densité de capacité volumique d'environ 400 mAh/cm^3 et une densité d'énergie volumique d'environ 1450 mWh/cm^3 .

Exemple 6 : Fabrication d'une batterie utilisant un organe anodique selon l'invention

- On a fabriqué d'autres batteries selon l'invention, qui présentaient la même structure que celles de l'exemple 5, mais avec les différences suivantes :
- 10 L'organe anodique avait une épaisseur d'environ 55 μm .
- La cathode était en $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$, son épaisseur était d'environ 150 μm avec une mésoporosité d'environ 35 % et un revêtement de carbone dans ce réseau mésoporeux.
- Cette batterie présentait une densité de capacité volumique d'environ 220 mAh/cm^3 et
- 15 une densité d'énergie volumique d'environ 1000 mWh/cm^3 .