

Description

Titre : Batterie à électrolyte et électrodes améliorées

Domaine technique

[0001] La présente divulgation relève du domaine des batteries, aussi bien sous forme de pile ou
5 pile à combustible que de batterie rechargeable.

Technique antérieure

[0002] Le document WO-2018/060656 a présenté un matériau particulièrement prometteur pour
former l'électrolyte d'un supercondensateur, ce matériau étant cristallin solide et de structure $A_2B_2O_5$
avec A pouvant être un alcalin et B pouvant être du titane. Les performances de ce matériau ont
10 amené les inventeurs désignés dans ce document à envisager une application en tant que batterie,
laquelle est évoquée dans le document précité (notamment page 12, lignes 15-30, en référence à la
figure 8 du document).

[0003] Néanmoins, le mode de réalisation présenté vise à considérer l'ensemble de l'électrolyte
accolé aux deux électrodes comme une « pseudo-batterie » dans le sens où la décharge électrique
15 (« rapide, de l'ordre de quelques minutes, puis relativement lente par la suite, de l'ordre de quelques
heures ») ne pouvait pas être parfaitement contrôlée et des chemises d'éléments piézoélectriques
PZ1, PZ2, PZ3, etc. restaient nécessaires pour contraindre ou relaxer mécaniquement le matériau
afin de bloquer ou libérer les charges électriques.

[0004] Typiquement, les matériaux prévus pour les électrodes étaient du carbone, ou encore un
20 métal tel que du cuivre, de l'argent, de l'or ou du platine, simplement pour assurer une collecte des
électrons.

Résumé

[0005] La présente divulgation vient améliorer la situation.

[0006] Elle propose de conserver un matériau similaire pour l'électrolyte mais de perfectionner les
25 matériaux choisis pour les électrodes afin de mieux gérer la charge/décharge du dispositif et
d'augmenter la densité d'énergie pouvant être stockée, en mettant en jeu une interaction chimique
contrôlée entre le matériau d'une électrode et des ions susceptibles de se déplacer dans le matériau
de l'électrolyte.

[0007] Ainsi, il est visé un dispositif de batterie, comportant :

- 30 - des électrodes comprenant une anode et une cathode, et
- un électrolyte, entre les électrodes, comportant un matériau cristallin de composition
 $M_2B_2O_5 \cdot x(HOH) \cdot y(NO_3)$, où M et N sont des éléments alcalins ou hydrogène, ou des mélanges
d'éléments alcalins ou hydrogène, B est du titane, O et H désignent respectivement les éléments
oxygène et hydrogène, et x et y sont compris entre 0 et 4 et désignent une présence d'ions H^+ , OH^- ,
35 N^+ , aptes à migrer dans le matériau cristallin,
dispositif dans lequel l'un au moins des ions parmi H^+ , OH^- , N^+ et M^+ est mobile pour migrer dans le
matériau cristallin vers l'une au moins des électrodes, et ladite une au moins des électrodes est

réalisée dans un matériau propre à opérer une interaction chimique avec au moins l'un desdits ions H^+ , OH^- , N^+ et M^+ .

[0008] On entend ci-avant par « interaction chimique » une intercalation de l'ion migrant vers l'électrode ou encore une réaction chimique entre cet ion et le matériau de l'électrode. Ainsi, 5 l'interaction chimique précitée comprend un élément parmi :

- une intercalation dudit au moins l'un des ions H^+ , OH^- , N^+ et M^+ dans ladite une au moins des électrodes, et
- une réaction chimique (typiquement électrochimique) dudit au moins l'un des ions H^+ , OH^- , N^+ et M^+ avec le matériau de ladite une au moins des électrodes.

10 **[0009]** Dans le dispositif du document précité WO-2018/060656, les espèces ioniques migrantes s'accumulaient au voisinage des électrodes et généraient ainsi une accumulation de charge permettant la collecte, le stockage et la restitution d'une énergie électrique, mais de forme purement électrostatique. Ainsi, la quantité d'énergie stockée dans le dispositif réalisé selon l'enseignement du document WO-2018/060656 restait limitée par la nature électrostatique du stockage.

15 **[0010]** Ici, l'interaction chimique avec l'électrode permet de contrôler la charge/décharge de façon plus efficace, et d'augmenter la densité d'énergie de stockage.

[0011] Il n'est pas prévu dans l'art antérieur cité ci-dessus que les électrodes puissent être composées de matériaux spécifiquement intercalateurs d'ions ou donnant lieu à des réactions électrochimiques avec les espèces ioniques migrantes. Ainsi, il n'était pas pris en compte que les 20 espèces migrantes dans l'électrolyte (à savoir notamment OH^- , H^+ , O^{2-}) puissent réagir chimiquement avec les matériaux qui composent les électrodes ou bien s'y intercaler.

[0012] Grâce à la présente mise en œuvre, il est procuré au dispositif de batterie au sens de la présente description les mécanismes microscopiques faradiques présents habituellement dans les réalisations de type batterie, pile ou pile à combustible et permettant de contrôler finement la charge 25 ou la décharge d'un tel dispositif. Plus précisément, la densité d'énergie est ici améliorée en ajoutant des mécanismes d'intercalation, d'absorption d'ions ou de réactions électrochimiques à la surface des électrodes utilisées ainsi qu'en élargissant le choix des espèces migrantes dans l'électrolyte. Le choix des matériaux constituant les électrodes a alors été effectué en adéquation avec la ou les espèces migrantes dans l'électrolyte afin de pouvoir réaliser un dispositif de type batterie 30 rechargeable ou bien une pile ou bien une pile à combustible.

[0013] L'électrolyte solide peut quant à lui être sous forme de monocristaux, céramiques, poudres pressées, membranes ou couches minces. Il a pour formule générale $M_2Ti_2O_{5.x}(H_2O)$ ou bien $M_2Ti_2O_{5.x}(NOH)$ avec M étant un ou plusieurs alcalins (et/ou l'élément hydrogène) ; N étant un ou plusieurs alcalins (et/ou l'élément hydrogène) et x pouvant être égal à 0. Ce matériau de l'électrolyte 35 est noté « MTO » ci-après, dans un but de concision.

[0014] Les matériaux d'électrodes peuvent être de forme solide, liquide ou gazeuse, comme exposé ci-après.

[0015] Dans une réalisation typiquement, le dispositif de batterie peut comporter une anode réalisée dans un matériau comportant un hydruure métallique, pour une réaction chimique avec des ions migrants de type OH^- .

5 [0016] Alternativement, l'anode peut être réalisée dans un matériau comportant au moins un élément parmi du Zinc, du Fer et de l'Aluminium (ou encore du sodium ou du lithium), pour une réaction chimique avec des ions migrants de type OH^- .

[0017] Alternativement encore, l'anode peut être réalisée dans un matériau comportant du dihydrogène, pour une réaction chimique avec des ions migrants de type OH^- .

[0018] Quant à la cathode, elle peut comporter un mélange d'oxygène et d'eau.

10 [0019] Par exemple, la cathode peut être réalisée dans un matériau comportant de l'oxohydroxide de Nickel (NiOOH).

[0020] Alternativement, la cathode peut comporter de l'oxyde d'argent (AgO).

15 [0021] Dans une telle réalisation, la cathode peut être réalisée initialement dans un matériau comportant de l'argent (Ag), et de l'oxyde d'argent (AgO) peut alors se former à une interface avec l'électrolyte, typiquement lorsque la cathode est laissée à l'air ambiant (notamment pour apporter ledit mélange d'oxygène et d'eau, précité), conformément au mode de réalisation décrit plus loin en référence à la figure 6.

[0022] Dans une forme de réalisation particulière, le dispositif peut exploiter les ions migrants H^+ et OH^- dans l'électrolyte, et comporter :

20 - une cathode réalisée dans un matériau comportant de l'argent et intercalant les ions OH^- , et
- une anode réalisée dans un matériau comportant une structure de type $\text{M}_2\text{B}_3\text{O}_7$ où M est un élément alcalin ou des mélanges d'élément alcalins, B du titane, et O l'élément oxygène, pour intercaler les ions H^+ .

[0023] Alternativement, le dispositif peut comporter :

25 - une cathode réalisée dans un matériau comportant de l'argent et intercalant les ions OH^- , et
- une anode réalisée dans un matériau comportant du graphite et intercalant les ions H^+ .

[0024] Alternativement encore, dans un dispositif de batterie où $x=0$ et M et/ou N comportent au moins un élément parmi du sodium et du lithium, le dispositif peut comporter :

30 - une anode réalisée dans un matériau comportant un élément parmi respectivement du sodium et du lithium (par exemple sous forme métallique), et
- une cathode permettant l'incorporation d'ions sodium et/ou lithium.

[0025] Par exemple, une telle cathode peut être réalisée dans un matériau parmi du graphite et une structure de type $\text{M}'_2\text{B}_3\text{O}_7$ où M' est un élément alcalin ou des mélanges d'élément alcalins, B du titane, et O l'élément oxygène, pour intercaler les ions migrants M^+ et/ou N^+ .

35 [0026] Dans un ou plusieurs modes de réalisation présentés ci-dessus, le matériau de l'anode et le matériau de l'électrolyte peuvent être déposés successivement sous forme de couches minces

respectives (cette réalisation étant typiquement facile de mise en œuvre lorsque l'anode est réalisée dans un matériau de structure $M_2B_3O_7$).

[0027] Dans un ou plusieurs modes de réalisation présentés ci-dessus, l'anode au moins est encapsulée dans un matériau de type résine ou équivalent pour être étanche à l'air et à l'humidité.

- 5 [0028] En complément, l'ensemble du dispositif (anode, électrolyte et cathode) peut être encapsulé dans un matériau de type résine ou équivalent pour être étanche à l'air et à l'humidité.

[0029] Lorsque les matériaux d'électrodes sont sous forme solide ou encore lorsque l'une des électrodes est constituée simplement de l'air ambiant (par exemple la cathode dans certains modes de réalisation présentés ci-dessus), il est alors possible de réaliser une batterie dite « tout solide ».

- 10 [0030] Plus généralement, le choix des matériaux à l'anode et à la cathode peut se faire comme suit : la valeur du potentiel standard d'oxydoréduction du couple mis en jeu à l'anode (E_{0a}) doit être inférieure à la valeur du potentiel standard d'oxydoréduction du couple mis en jeu à la cathode (E_{0c}). Suivant le choix des électrodes, il est alors possible de classer les réalisations par la nature de l'espèce migrante au sein de l'électrolyte.

- 15 [0031] Dans un mode de réalisation exploitant la **migration des ions OH^-** , le matériau de l'électrolyte va créer des ions hydroxydes OH^- à forte mobilité, par hydratation spontanée.

[0032] Dans ce cas, pour fabriquer par exemple une batterie rechargeable, il peut être avantageux de choisir :

- un hydrure métallique (comme MgH_2 par exemple) comme matériau d'anode, et
 - 20 - de l'oxohydroxide de Nickel ($NiOOH$) comme matériau de cathode.
- [0033] Pour fabriquer un autre type de batterie :
- un métal tel que du Zinc (ou du Fer ou encore de l'Aluminium, ou un mélange) peut être prévu à l'anode, et
 - de l'oxyde d'argent (AgO), ou encore un mélange $O_2 - H_2O$, peut être prévu comme matériau de
 - 25 cathode.

[0034] Pour fabriquer une pile à combustible :

- du dihydrogène peut être prévu comme matériau d'anode, et
 - un mélange de $O_2 - H_2O$ peut être prévu comme matériau de cathode.
- 30 [0035] Par ailleurs, la génération d'une **migration mixte à la fois d'ions hydroxydes OH^- et d'ions hydrogènes H^+** est possible et peut avantageusement être exploitée.

- [0036] En effet, par inclusion de lacunes d'oxygène dans la structure du matériau d'électrolyte, il est possible de provoquer la dissociation de la vapeur d'eau en H^+ et OH^- . Ces deux espèces peuvent alors migrer indépendamment l'une de l'autre, de sorte qu'il est possible d'avoir les choix
- 35 d'électrodes suivants.

[0037] Une cathode d'Argent par exemple (Ag) peut réagir électrochimiquement avec les ions OH^- , typiquement. A l'anode, l'intercalation ou bien la réaction électrochimique des ions H^+ peut être

assurée par des composés à base de graphite, ou encore par un matériau solide proche de celui de l'électrolyte, tel que $A_2Ti_3O_7$ avec A pouvant être un élément parmi du sodium Na, du potassium K, ou du rubidium Rb, ou tout type de matériau pouvant intercaler H^+ .

5 [0038] Cette réalisation possède l'avantage de faire croître sur un substrat adapté une première électrode (anode) de type $K_2Ti_3O_7$ par exemple, ayant la propriété d'intercaler les protons, puis l'électrolyte solide ensuite, par exemple $K_2Ti_2O_5$, facile à faire croître sur l'anode étant données les proximités des phases cristallines (et d'accord de maille par exemple), et enfin une couche d'Ag ou bien de graphite qui ne pose pas de problème de dépôt ni d'interface sur l'électrolyte solide, pour former la cathode.

10 [0039] Cette réalisation permet de résoudre le problème très souvent rencontré dans le domaine des batteries tout-solide qui est la qualité de l'interface électrode/électrolyte lorsque les deux matériaux ont des structures cristallographiques trop différentes.

[0040] La migration d'autres espèces présentes dans l'électrolyte, comme Na^+ , peut être exploitée.

15 [0041] Par ajout de sodium à la formule chimique du MTO, on obtient par exemple le matériau $A_2B_2O_5(NaOH)$ ou bien $A_{2-x}Na_xB_2O_5$ qui possèdent dans leur structure des ions Na^+ à forte mobilité.

[0042] Ainsi, pour une batterie rechargeable :

- le matériau d'anode peut comporter du sodium métallique, et
- le matériau de cathode peut comporter un composé à base de graphite, ou encore du $A_2Ti_3O_7$ avec A pouvant être [Na, K, Rb] ou d'autres types de matériaux pouvant intercaler Na^+

20 [0043] Selon l'espèce ionique migrante, d'autres réalisations sont possibles bien entendu. Par exemple pour l'exploitation de la migration d'ions lithium Li^+ , on peut, par ajout de lithium à la formule chimique du matériau de l'électrolyte, obtenir le matériau $A_2B_2O_5(LiOH)$ ou bien $A_{2-x}Li_xB_2O_5$ possédant chacun des ions Li^+ à forte mobilité dans sa structure.

[0044] Pour une batterie rechargeable, il est possible de prévoir de la même manière :

- 25
- comme matériau d'anode, du lithium métallique, et
 - comme matériau de cathode, un composé à base de graphite, ou encore du $A_2Ti_3O_7$ avec A pouvant être [Na, K, Rb] ou d'autres types de matériaux pouvant intercaler Li^+ .

Brève description des dessins

30 [0045] D'autres caractéristiques, détails et avantages apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-après, et à l'analyse des dessins annexés, sur lesquels :

Fig. 1

[0046] [Fig. 1] montre la structure cristallographique d'un matériau d'électrolyte MTO selon un mode de réalisation.

35 Fig. 2

[0047] [Fig. 2] montre l'incorporation d'une molécule d'eau dans un tel matériau.

Fig. 3

[0048] [Fig. 3] montre le gain d'énergie thermodynamique en fonction d'un pourcentage d'hydratation des sites de la structure du matériau, qui montre que plus les molécules d'eau sont nombreuses et plus elles sont stables.

5 Fig. 4

[0049] [Fig. 4] montre une comparaison entre les agencements d'électrodes dans un mode « parallèle » du matériau (figure de gauche) ou dans un mode « transverse » (figure de droite).

Fig. 5

10 [0050] [Fig. 5] montre un dispositif de type batterie, dont l'électrolyte est à base du matériau MTO précité, selon un mode de réalisation.

Fig. 6

[0051] [Fig. 6] montre un mode de réalisation d'un tel dispositif dont les électrodes sont à base de zinc et d'argent (s'oxydant à l'interface avec l'électrolyte).

Fig. 7

15 [0052] [Fig. 7] montre un dispositif de l'art antérieur au sens du document WO-2018/060656, comportant des électrodes identiques, d'or dans l'exemple de réalisation.

Fig. 8

[0053] [Fig. 8] montre une comparaison des performances électriques des dispositifs des figures 6 et 7.

20

Description des modes de réalisation

[0054] Il est décrit ci-après l'utilisation des matériaux de la famille $M_2Ti_2O_5$ (ou « MTO » ci-après) avec $M = [Li, Na, K, Rb, H...]$ ou une combinaison de ces éléments (de structure similaire à celle décrite dans le document WO-2018/060656, et particulièrement $Rb_2Ti_2O_5$ et $K_2Ti_2O_5$ comme
25 électrolyte solide pour des dispositifs tout-solide de stockage d'énergie. De manière plus générale, la famille de composé de formule $M_2Ti_xO_{2x+1}$ avec x supérieur ou égal à 2 et $M = [Li, Na, K, Rb]$ est considérée ici comme offrant de telles propriétés.

[0055] Sur un plan microscopique, le matériau MTO se caractérise par une structure lamellaire avec des liaisons ioniques entre les plans $Ti_2O_5^{2-}$ et Rb_2^{2+} . Le matériau est lamellaire et clivable selon les
30 plans situés entre les atomes de Rb.

[0056] Le matériau non hydraté ou faiblement hydraté est susceptible de conduire les espèces ioniques telles que H^+ , K^+ , Rb^+ , Na^+ , Li^+ en fonction de la formule chimique du composé qui peut combiner plusieurs cations dans sa composition comme par exemple $(Na,K)_2Ti_2O_5$.

[0057] A ceci s'ajoutent les possibilités offertes par le matériau MTO, hydraté, qui est en effet un
35 matériau très hygroscopique, tout spécialement sous sa forme pulvérulente et possède la propriété

d'adsorber spontanément la vapeur d'eau. Des simulations ab initio par la méthode de la fonctionnelle de densité ont permis de montrer que cette eau moléculaire s'organise préférentiellement en canaux selon la direction cristallographique correspondant à l'axe b. L'eau s'incorpore dans la structure en créant des liaisons hydrogène avec les oxygènes apicaux de la structure pérovskite selon les figures 1 et 2, correspondant à la configuration la plus probable selon des simulations.

[0058] L'ajout d'une molécule d'eau dans cette configuration représente ainsi une variation d'énergie à T=0 de -0.5 EV (méthode PBEsol) ou -0.25 (méthode HSE).

[0059] La figure 1 illustre des insertions d'une molécule d'eau créant des liaisons hydrogènes très fortes, à l'intérieur de la structure moléculaire du matériau comportant des atomes de Rb (un atome étant illustré en haut à droite de la figure 1), des atomes O d'oxygène (un atome étant illustré au centre de la figure 1), les atomes H d'hydrogène (dont deux atomes sont représentés à droite de l'atome central d'oxygène de la figure 1), et les atomes de titane Ti (en bas à droite de la figure 1). Cette structure, de formule générale MTO est désignée plus particulièrement ici « RTO », l'atome M de la formule générale MTO, étant un atome de Rb. La figure 1 illustre ainsi l'incorporation d'une molécule d'eau dans la structure RTO (ou plus généralement MTO), créant deux liaisons hydrogène très courtes avec les atomes d'oxygène apicaux de la structure. En outre, les simulations montrent que l'énergie gagnée par l'addition d'une molécule d'eau à la structure augmente avec le nombre de molécules d'eau dans une même chaîne, comme illustré sur les figures 2 et 3 commentées plus loin, ce qui favorise la création de chaînes de molécules d'eau pouvant donner lieu en particulier à un mécanisme de conduction de protons dans l'eau de type Grotthus.

[0060] Plus généralement, les entités migrantes au sein de l'eau intercalée peuvent être l'une des espèces suivantes : OH⁻ et/ou M⁺ avec M = [H, Li, Na, K, Rb] et/ou O²⁻.

[0061] Le caractère hydrophile du MTO favorise l'absorption d'eau.

[0062] Comme illustré sur la figure 2 pour le matériau MTO avec M=Rb, les molécules d'eau s'arrangent dans les plans MO (O1 désignant les oxygènes apicaux de la structure). Les molécules s'organisent en chaînes dans les plans ab (formant des canaux), préférentiellement orientés avec les plans ab parallèles au substrat de dépôt (orientation dite « parallèle »), ou encore avec les plans ac parallèles au plan du substrat (orientation dite « transverse »), comme illustré respectivement à gauche et à droite de la figure 4, sur laquelle les traits figurent les plans ab du composé lamellaire.

[0063] Typiquement, la figure 3 montre le gain d'énergie thermodynamique à température T=0 en fonction du pourcentage d'hydratation des sites de la structure.

[0064] Les matériaux MTO cités plus haut peuvent alors être utilisés comme électrolyte solide (donc conducteur ionique) par exemple dans des mises en forme micrométriques ou nanométriques, planaires et cristallines où l'électrolyte est constitué d'une couche mince de MTO déposée sur un substrat S tel qu'un circuit intégré par technologie de dépôt telle que PVD (Physical Vapor Deposition) ou bien CVD (Chemical Vapor Deposition), incluant par exemple pulvérisation cathodique, ablation laser pulsée, dépôt en couche atomique, épitaxie par jet moléculaire, dépôt par

plasma réactif, ou autres. La couche MTO est préférentiellement monocristalline et/ ou microcristalline par régions.

[0065] L'électrolyte peut être constitué alternativement de couches minces de MTO obtenues par exfoliation de feuillets provenant d'un cristal millimétrique. Ce feuillet d'épaisseur nanométrique (jusqu'à quelques centaines de nm) peut ensuite être transféré sur circuit intégré où il adopte naturellement une orientation parallèle.

[0066] En référence à la figure 5, dans ces deux cas de figures, des électrodes A et B sont déposées (avec des techniques de dépôt sous vide) soit de chaque côté de la couche mince de MTO dans le cas de l'orientation parallèle, soit au-dessus et au-dessous de la couche dans le cas de l'orientation transverse, de manière à ce que la conduction ionique se fasse préférentiellement dans le plan cristallographique ab (double flèche de la figure 5).

[0067] Une étape d'hydratation contrôlée de la couche mince peut être mise en place avant ou après les dépôts des électrodes et avant l'éventuelle étape d'encapsulation. Pour finir, un encapsulant E (par exemple du silicone, de la résine époxy, ou de tropicalisation, un composé polyuréthane, ou autres) peut être déposé sur le tout afin de « figer » un taux d'hydratation choisi du dispositif.

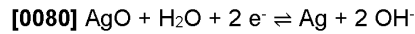
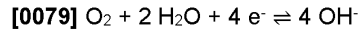
[0068] Alternativement encore, l'électrolyte peut être constitué de MTO sous forme massive (ou « bulk ») et cristalline et peut ainsi être composé d'un ou plusieurs monocristaux orientés (empilement perpendiculaire aux plans cristallographiques ab) et agrégés ensemble dans une matrice de polymère (résine époxy, silicone ou composé polyuréthane). Une étape d'hydratation contrôlée des cristaux peut être mise en place avant l'encapsulation dans la matrice.

[0069] Deux électrodes A et B sont déposées de chaque côté des monocristaux encapsulés, de telle sorte que la conduction ionique s'effectue dans le plan cristallographique ab, comme illustré par la double flèche de la figure 5.

[0070] Alternativement encore, la création d'un dispositif massif peut utiliser du MTO coulé dans un encapsulant, le matériau MTO ayant alors une forme cristalline en membranes, céramiques ou autres. Par exemple, l'électrolyte peut être composé de cristaux de MTO mélangés avec au moins un solvant organique ou aqueux (par exemple methyl-2-pyrrolidinone, eau, éthanol, ou autres). On peut également y ajouter un composé fluoré dispersé dans le solvant (par exemple du polyfluorure de vinylidène (PVDF), du polytétrafluoroéthylène (PTFE), ou autres) afin d'augmenter la stabilité mécanique de la réalisation. La taille des cristaux de MTO peut varier de plusieurs mm à quelques centaines de nm. Le pourcentage volumique de MTO peut être compris entre 60% et 98% suivant le solvant choisi. Une étape d'hydratation contrôlée peut être envisagée avant le mélange de la poudre avec le solvant utilisé. Suivant le solvant choisi pour la réalisation du dispositif, la durée du procédé de mélange peut s'étaler sur plusieurs dizaines d'heures et inclure des étapes de recuit pouvant aller jusqu'à 150°C. Suivant la finalité de la réalisation, le mélange peut être ensuite déposé sur un substrat non adhésif (tel qu'un film de téflon) ou sur une électrode collectrice d'électrons, pouvant interagir typiquement avec des ions (par exemple en Zinc, Or, Silicium, Sodium, et/ou Lithium, métalliques, ou encore en oxyde d'argent AgO, ou autres), comme détaillé ci-après.

- [0071]** A cet effet, des méthodes de dépôt peuvent être par exemple une injection par jet d'encre, un dépôt par « Spin-Coater », un dépôt par « Dr. Blade ». Une étape de séchage peut prendre ensuite plusieurs dizaines d'heures à une température pouvant aller jusqu'à 150°C. Après évaporation du solvant, un film d'une épaisseur allant de quelques micromètres à plusieurs millimètres est obtenu. Par la suite, si le film a été déposé sur une électrode, alors l'autre électrode peut être déposée sur le haut du film. Si le film a été déposé sur un substrat non adhésif, alors deux électrodes sont déposées de chaque côté du film. Ensuite, il est possible d'encapsuler le film avec ses électrodes, l'encapsulant permettant une bonne résistance mécanique, ainsi qu'une étanchéité à l'air et à l'humidité.
- [0072]** Dans un mode de réalisation, l'électrolyte est composé ici d'une céramique de MTO compactée à 10 tonnes pendant 2 heures à 150°C et frittée à 800°C pendant 10h. Alternativement, une fraction massique de 2 à 5% de PTFE (polytétrafluoroéthylène) peut être ajoutée à la poudre de MTO afin de rendre la céramique plus solide sans passer par l'étape de frittage. Les électrodes sont déposées par la suite avec un mélange Polymère-Solvant-Matière (PVDF 8% : Polyvinylidène – Solvant 84% : 1-méthyl-2-pyrrolidinone – Matière 8%) puis séchées plusieurs heures à une température comprise entre 25 et 80°C. Il est également possible de disposer les poudres composant les électrodes A et B dans le système de presse afin de réaliser les électrodes en même temps que la céramique.
- [0073]** Le choix des électrodes possibles, pour les différentes géométries de mise en forme des dispositifs de stockage d'énergie décrites ci-dessus, doit être effectué suivant l'espèce migrante dans l'électrolyte et le type de dispositif choisi. Dans les montages envisagés, le matériau MTO est utilisé comme électrolyte solide placé entre une anode constitué d'un matériau possédant un couple standard d'oxydoréduction E_{0a} , et une cathode constitué d'un matériau possédant un couple standard d'oxydoréduction E_{0c} , avec $E_{0a} < E_{0c}$.
- [0074]** Différents exemples pour réaliser l'anode et la cathode sont présentés ci-après. Une asymétrie peut être créée entre la cathode et l'anode en encapsulant l'une des électrodes et en laissant l'autre électrode « à l'air », ce qui crée la possibilité d'alimenter en oxygène ou bien en vapeur d'eau le dispositif d'un seul côté et qui conduit à des effets de super-capacitance.
- [0075]** La conduction d'ions OH^- peut être exploitée dans un montage de type pile (batterie non rechargeable) de type « Métal-Air ». Les matériaux pouvant être utilisés comme anode sont par exemple le zinc métallique (Zn), le fer métallique (Fe), l'aluminium métallique (Al), ou encore un alliage métallique composé d'au moins deux des matériaux cités ci-dessus.
- [0076]** Un exemple de réaction d'oxydoréduction se produisant à l'anode est alors :
- [0077]** $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$
- [0078]** Les matériaux pouvant être utilisées comme cathode sont par exemple :
- l'oxyde d'argent : AgO, ou encore
 - un mélange de gaz $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: l'air ambiant peut typiquement être exploité (avec un taux d'humidité supérieur à 5% et inférieur à 95%, un taux d'oxygène O_2 supérieur à 15% et inférieur à

25%, un taux d'azote N₂ supérieur 75% et inférieur à 85%), de sorte que des exemples de réactions d'oxydoréduction se produisant à la cathode peuvent être :



5

[0081] D'autres réalisations peuvent mettre en œuvre un montage de type accumulateur NiMH (Nickel et hydrure métallique). Les matériaux pouvant être utilisés comme anode sont par exemple :

- des alliages de type AB₅, par exemple à base de terre rare (La, Ce, Nd, Pr), comme par exemple LaNi₅ et dérivés, ou bien des alliages comprenant des éléments parmi Ni, Co, Mn, Al, Mg, Zr, C, Co,

10 Fe, Ti.

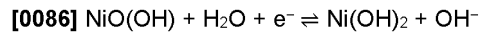
[0082] Un exemple de réaction d'oxydoréduction se produisant à l'anode peut être alors :

[0083] $OH^- + MH \rightleftharpoons H_2O + M + e^-$, où M est un élément métallique originalement présent sous forme d'hydrure métallique MH (comme par exemple TiH₂ ou MgH₂).

[0084] Les matériaux pouvant être utilisés comme cathode sont par exemple :

- 15 - de l'oxohydroxide de Nickel (NiOOH), ou
 - un mélange d'oxyde métallique (Ni-Co-Mg), ou
 - un alliage de Ni-Co-Al.

[0085] Un exemple de réaction d'oxydoréduction se produisant à la cathode peut être :



20

[0087] Pour l'exploitation de la conduction de protons, les matériaux pouvant être utilisés comme anode (électrode négative) peuvent être par exemple :

- WO₃, MoO₃, TiO₂, H₂Ti₃O₇, H₂Ti₆O₁₃, H₂Ti₁₂O₂₅ et autres dérivés par substitution.

[0088] Les matériaux pouvant être utilisés comme cathode (électrode positive) peuvent être par exemple :

25

- un oxyde métallique : RuO₂, MnO₂, V₂O₅, PbO₂
 - un oxyde métallique protoné : HCoO₂
 - des matériaux de structure analogue au bleu de Prusse (« Prussian Bleu Analog materials » ou « PBA ») par exemple A_xM[Fe(CN)₆]_y.zH₂O

30 - ou encore des matériaux organiques, par exemple PEDOT ou HATN.

[0089] Pour l'exploitation de la conduction d'ions Li⁺, les matériaux pouvant être utilisés comme anodes (électrode négative) sont par exemple :

- les dérivés du carbone graphite : nanotubes de carbone, graphène, carbone mésoporeux, etc.

35 - du lithium métallique (Li).

[0090] Les matériaux pouvant être utilisés pour former la cathode (électrode positive) peuvent être par exemple :

- les oxydes métalliques lithiés, par exemple LiCoO_2
- les composés d'intercalation du lithium (par exemple un mélange d'oxyde métallique (Ni-Co-Mg),
- 5 un alliage de Ni-Co-Al, les matériaux de structure Bleu de Prusse PBA, etc.).

[0091] Pour l'exploitation de la conduction d'ions Na^+ , les matériaux pouvant être utilisés pour former l'anode (électrode négative) sont par exemple :

- les dérivés du carbone (graphite, nanotubes de carbone, graphène, carbone mésoporeux, etc.),
- 10 - le sodium métallique (Na),
- les alliages de sodium : Sodium-Etain (Na-Sn), Sodium-Plomb (Na-Pb), Sodium-Bismuth (Na-Bi),
- les alliages de sodium et de métaux de transition intercalé : Na-Mn-O, Na-Cr-S, Na-Ti-S,
- les composés à base d'étain : SnO_2 , SnSb ,
- des oxydes lamellaires de titane de la forme $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ de la famille du
- 15 matériau de l'électrolyte et déposable en couche mince solide,
- des oxyde de sodium, ou de vanadium : NaV_2O_5

[0092] Les matériaux pouvant être utilisés à la cathode (électrode positive) sont par exemple :

- des matériaux de structure tel que le bleu de Prusse PBA,
- TiSe_2
- 20 - Phosphate de Na, de Fe ou Ni : NaFePO_4 , NaNiPO_4
- Oxyde de sodium, manganèse : NaMnO_2
- Oxyde de sodium, nickel, manganèse : $\text{Na}(\text{NiMn})\text{O}_2$
- Oxyde de sodium, Cobalt ou Chrome : NaCoO_2 , NaCrO_2
- Oxyde de sodium, nickel, Cobalt : $\text{Na}(\text{NiCo})\text{O}_2$
- 25 - Oxyde de sodium, cuivre : NaCuO_2 .

Exemples comparatifs

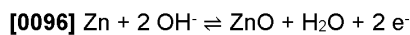
[0093] On a illustré sur la figure 6 un exemple de réalisation d'un dispositif au sens de la présente description, dont :

- 30 - l'électrolyte comporte le matériau MTO obtenu par la mise en œuvre du procédé ci-avant à partir d'un monocristal ou de poly-cristaux compactés dans un solvant puis séché, entre deux électrodes,
- l'anode est réalisée dans un matériau comportant du zinc Zn, et encapsulée dans une résine E pour éviter une oxydation, et
- la cathode est réalisée dans un matériau comportant de l'argent Ag initialement, mais sans être
- 35 encapsulée, si bien que l'argent s'oxyde spontanément à l'air libre et au contact du MTO, de sorte que le matériau de la cathode est en réalité de l'oxyde d'argent AgO, et le reste du matériau initial Ag sert à conduire efficacement les charges jusqu'au fil de cathode Fc (réalisé par exemple en argent, comme le fil d'anode Fa).

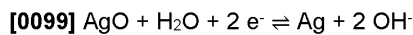
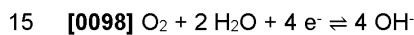
[0094] On a réalisé strictement dans les mêmes conditions un dispositif au sens de l'art antérieur (figure 7) dont :

- l'électrolyte comporte le matériau MTO obtenu dans les mêmes conditions (à partir d'un monocristal ou de poly-cristaux compactés dans un solvant puis séché, entre deux électrodes),
- 5 - l'anode et la cathode sont réalisées dans un même matériau comportant de l'or (excellent conducteur mais bloquant aux ions), l'anode étant encapsulée dans une résine E pour être dans les mêmes conditions expérimentales que dans le dispositif de la figure 6, les fils d'anode et de cathode étant réalisés en argent, comme précédemment.

[0095] Ainsi, ce mode de réalisation au sens de la figure 6 exploite une migration des ions OH⁻ réagissant chimiquement avec l'anode Zn selon une équation de type :



[0097] A la cathode AgO, l'air ambiant comportant naturellement de la vapeur d'eau H₂O et de l'oxygène O₂, les équations chimiques sont de type :



[0100] On a illustré sur la figure 8 une comparaison des résultats et courbes cyclovoltamétriques des dispositifs des figures 6 et 7.

20 **[0101]** Le dispositif de la figure 6 présente une amélioration significative par rapport au dispositif de l'art antérieur (figure 7). Sur la figure 8, des pics d'oxydoréduction (courbe en traits pointillés) montrent la présence de réactions électrochimiques qui contrôlent la charge et la décharge du dispositif. La capacitance est améliorée d'un facteur 10 et la densité d'énergie, d'un facteur 20. En outre, la réversibilité observée dans la décharge/charge électrique du dispositif en fait un candidat de choix pour la fabrication de batteries rechargeables.

25 **[0102]** Les performances d'un dispositif au sens de la présente description peuvent être encore supérieures avec des couches très fines d'électrodes et d'électrolyte qui peuvent être empilées, permettant de densifier davantage et d'améliorer les performances du dispositif par unité de surface.

Revendications

[Revendication 1] Dispositif de batterie, comportant :

- des électrodes comprenant une anode et une cathode, et
- un électrolyte, entre les électrodes, comportant un matériau cristallin de composition $M_2B_2O_5 \cdot x(HOH) \cdot y(NO_3)$, où M et N sont des éléments alcalins ou hydrogène ou des mélanges d'éléments alcalins ou hydrogène, B est du titane, O et H désignent respectivement les éléments oxygène et hydrogène, et x et y sont compris entre 0 et 4 et désignent une présence d'ions H^+ , OH^- , N^+ , aptes à migrer dans le matériau cristallin, dispositif dans lequel l'un au moins des ions parmi H^+ , OH^- , N^+ et M^+ est mobile pour migrer dans le matériau cristallin vers l'une au moins des électrodes, et ladite une au moins des électrodes est réalisée dans un matériau propre à opérer une interaction chimique avec au moins l'un desdits ions H^+ , OH^- , N^+ et M^+ .

[Revendication 2] Dispositif selon la revendication 1, comportant une anode réalisée dans un matériau comportant un hydrure métallique, pour une réaction chimique avec des ions migrants de type OH^- .

[Revendication 3] Dispositif selon la revendication 1, comportant une anode réalisée dans un matériau comportant au moins un élément parmi du Zinc, du Fer et de l'Aluminium, pour une réaction chimique avec des ions migrants de type OH^- .

[Revendication 4] Dispositif selon la revendication 1, comportant une anode réalisée dans un matériau comportant du dihydrogène, pour une réaction chimique avec des ions migrants de type OH^- .

[Revendication 5] Dispositif selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la cathode comporte un mélange d'oxygène et d'eau.

[Revendication 6] Dispositif selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la cathode est réalisée dans un matériau comportant de l'oxohydroxide de Nickel ($NiOOH$).

[Revendication 7] Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la cathode comporte de l'oxyde d'argent (Ag_2O).

[Revendication 8] Dispositif selon la revendication 7, dans lequel la cathode est réalisée dans un matériau comportant de l'argent (Ag), et dans lequel de l'oxyde d'argent (Ag_2O) se forme à une interface avec l'électrolyte.

[Revendication 9] Dispositif selon l'une des revendications 5 à 8, dans lequel la cathode est laissée à l'air ambiant.

[Revendication 10] Dispositif selon la revendication 1, dans lequel les ions migrants dans l'électrolyte sont H^+ et OH^- , le dispositif comportant :

- une cathode réalisée dans un matériau comportant de l'argent et intercalant les ions OH^- , et
- une anode réalisée dans un matériau comportant une structure de type $M_2B_3O_7$ où M est un élément

alcalin ou des mélanges d'élément alcalins, B du titane, et O l'élément oxygène, pour intercaler les ions H^+ .

[Revendication 11] Dispositif selon la revendication 1, dans lequel les ions migrants dans l'électrolyte sont H^+ et OH^- , le dispositif comportant :

- 5 - une cathode réalisée dans un matériau comportant de l'argent et intercalant les ions OH^- , et
- une anode réalisée dans un matériau comportant du graphite et intercalant les ions H^+ .

[Revendication 12] Dispositif selon la revendication 1, dans lequel $x=0$ et M et/ou N comportent au moins un élément parmi du sodium et du lithium, le dispositif comportant :

- une anode réalisée dans un matériau comportant un élément parmi respectivement du sodium et
- 10 du lithium, et
- une cathode permettant l'incorporation d'ions sodium et/ou lithium.

[Revendication 13] Dispositif selon la revendication 12, dans lequel la cathode est réalisée dans un matériau parmi du graphite et une structure de type $M'_2B_3O_7$ où M' est un élément alcalin ou des mélanges d'élément alcalins, B du titane, et O l'élément oxygène, pour intercaler les ions migrants

15 M^+ et/ou N^+ .

[Revendication 14] Dispositif selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le matériau de l'anode et le matériau de l'électrolyte sont déposés successivement sous forme de couches minces respectives.

[Revendication 15] Dispositif selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'anode au

20 moins est encapsulée dans un matériau de type résine pour être étanche à l'air et à l'humidité.

[Revendication 16] Dispositif selon l'une des revendications précédentes, dans l'ensemble du dispositif est encapsulé dans un matériau de type résine pour être étanche à l'air et à l'humidité.