Description

Titre de l'invention : Matériau électrolytique pour batterie tout solide

[0001] La présente invention se rapporte au domaine des matériaux utilisés dans les batteries et concerne plus particulièrement une couche de matériau électrolytique et un empilement de matériau pour la réalisation d'une batterie tout solide.

[0002] Les références bibliographiques dans le texte qui suit sont notées de cette manière dans le texte de la description : [] ; et listés dans le tableau de références.

Etat de la technique

[0003] Les applications autonomes et portables nécessitent souvent une grande quantité d'énergie. La plupart de ces appareils dépendent de batteries rechargeables, à condition qu'elles puissent fournir des densités d'énergie volumétrique et gravimétrique plus élevées. Les batteries Li-ion connue de l'état de la technique sont les plus utilisées pour les applications à haute densité énergétique. Ces batteries Li-ion utilisent des électrolytes organiques liquides et des polymères spécifiques. Par conséquent, ces batteries nécessitent un emballage hermétique et résistant qui augmente le poids des batteries et réduit leur densité énergétique. En outre, plusieurs problèmes liés à l'utilisation d'un électrolyte liquide organique sont connus, tels que des fuites, un vieillissement accéléré, une inflammabilité, etc.

[0004] Les batteries Li-ion connues de l'état de la technique ont un maximum de capacités de stockage d'énergie qui reste trop limité au regard des applications visées (< 300 Wh/kg). De plus, ces batteries Li-ion mettent en œuvre des matériaux onéreux et/ou dont l'extraction minière pose des problèmes environnementaux comme c'est le cas du cobalt. De telles batteries Li-ion utilisent un électrolyte liquide, ce qui outre les problèmes techniques évoqué ci-avant, qui complique leur recyclage en fin de vie du à la présence des composés toxiques qu'elles contiennent, difficiles à séparer et à éliminer.

[0005] Des batteries plus performantes sont nécessaires en particulier pour l'utilisation dans les transports électrifiés tels que les automobiles électriques ou dans l'aviation, avec notamment une densité d'énergie supérieure à 500 Wh/kg, lesquelles doivent être plus sûres et donc sans emballement thermique, ni inflammabilité ; et plus respectueuses de l'environnement grâce à la mise en œuvre de matériaux moins toxiques, avec moins d'empreinte environnementale et plus facilement recyclables.

[0006] Des batteries intégrant des électrolytes solides sont connues de l'art antérieur : **[1-5]**. Cependant de telles batteries présentent les inconvénients d'utiliser des électrolytes solides :

- peu stables chimiquement à l'air ou l'humidité ;
- peu stables électriquement aux potentiels d'utilisation des matériaux d'électrode ;
- qui utilisent des matériaux difficilement accessibles en suffisamment grande quantité tels que le lanthane, le germanium et demandent généralement la mise en œuvre de procédés d'élaboration complexe ; et
- peu résistants à la propagation de dendrites de lithium en cours de cyclage.

[0007] La présente invention vise à proposer des électrolytes à l'état solide alternatif basés de la famille des oxydes à haute entropie, par le remplacement des métaux critiques comme le cobalt et le nickel utilisés jusqu'alors, par des compositions contenant du fer et/ou du manganèse. De tels matériaux démontrent des propriétés de conduction ionique permettant leur utilisation comme électrolyte solide pour des batteries tout solide. De telles batteries, de nouvelle génération doivent permettre de fournir un haut niveau de performance en intégrant un métal à haute densité d'énergie tel que le lithium et/ou le sodium dans l'électrode négative et en utilisant un matériau d'insertion comprenant typiquement des ions alcalins, dans l'électrode positive.

Description de l'invention

[0008] Pour pallier les inconvénients de l'état de la technique précité, la présente invention concerne un matériau inorganique solide pour son utilisation comme matériau d'électrolyte comprenant un oxyde de formule $A_x(MgM_1M_2Cu_yZn)_{1-x}O$, M_1 et M_2 étant choisis indépendamment parmi les métaux du bloc d du tableau périodique, à l'exception du Co, et A est un métal

alcalin, x est pris entre 0,15 et 0,35 et y est sélectionné parmi les deux valeurs entières 0 et 1, de préférence l'oxyde est un oxyde à haute entropie. De tels oxydes à haute entropie sont qualifiés de « HEOx », et sont définies comme une classe de matériaux découverts en 2015 par une équipe américaine conformément à la publication dans le journal Nature communication **[6]**. Un tel dopage aux métaux alcalin de ces oxydes à hautes entropies confère au matériau inorganique une excellente conductivité thermique.

[0009] Avantageusement, M_1 et M_2 sont choisis indépendamment parmi Fe, Ni et Mn.

[0010] Avantageusement, l'oxyde du matériau inorganique solide selon l'invention est choisi parmi $A_x(MgFeNiCuZn)_{1-x}O$; $A_x(MgMnNiCuZn)_{1-x}O$ et $A_x(MgFeMnCuZn)_{1-x}O$, et A est choisi parmi Na et Li. Ces électrolytes offrent l'avantage d'être de parfaits conducteurs ioniques à température ambiante, et évite de devoir atteindre une température de fonctionnement, typiquement un chauffage, pour bénéficier du plein potentiel du matériau.

[0011] Avantageusement, l'oxyde est choisi parmi $(MgFeNiCuZn)_{0.70}Li_{0.30}O$; $(MgMnNiCuZn)_{0.75}Li_{0.25}O$; $(MgFeNiCuZn)_{0.70}Na_{0.30}O$ et $(MgFeNiCuZn)_{0.75}Na_{0.25}O$.

[0012] Avantageusement, l'oxyde ne comprend pas l'un des éléments sélectionné parmi Ni et Cu, voire le matériau ne contient aucun des deux éléments Ni et Cu. Les inventeurs ont montré qu'il était possible de s'affranchir de la présence de Co, mais également de Ni et/ou de Cu, ce qui ouvre l'accès à une plus grande variété de matériaux pour de nouvelles applications.

[0013] Avantageusement, la valeur de x est supérieure ou égale à 0,20. Les inventeurs ont montré de manière totalement inattendue qu'un tel dopage d'oxydes à hautes entropies aux métaux alcalin pris dans ces proportions permet d'améliorer considérablement la conductivité ionique. De préférence, la valeur de x est supérieure ou égale à 0,25.

[0014] La présente invention concerne également un matériau électrolytique solide, et plus particulièrement un électrolyte solide comprenant le matériau inorganique solide décrit précédemment dans le cadre de l'invention. Un tel électrolyte solide est avantageusement intégré dans un système de stockage et/ou de restitution d'énergie, tel qu'une pile, une batterie ou un accumulateur. Les inventeurs ont montré de manière tout à fait inattendue, qu'un tel système

de stockage selon l'invention était particulièrement performant grâce à des densité d'énergie supérieure à 500 Wh/kg, tout en étant plus sûre que les systèmes connus concernant les critères d'hygiène de sécurité et d'environnement, dits HES. Un tel électrolyte solide sert également couche de séparation entre les électrodes de la cathode et de l'anode d'un système de stockage d'énergie telle qu'une batterie. Une telle batterie ne forme pas de couche de passivation (SEI) instable, ce qui entraîne des taux d'autodécharge très faibles. Elle permet de stocker de l'énergie pendant plusieurs années avec la moindre perte et est censée fonctionner 50 à 100 fois plus longtemps que les batteries conventionnelles à électrolyte liquide.

[0015] La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un matériau inorganique solide tel que décrit précédemment dans le cadre de l'invention, obtenu à partir d'un mélange broyé et compacté d'oxydes métalliques et de carbonate alcalin. Les carbonates alcalins sont de préférence sélectionnés parmi le carbonate de lithium Li_2CO_3 et le carbonate de sodium Na_2CO_3. Les inventeurs ont montré qu'il était possible de compacter les poudres pour diminuer la porosité sans altérer les propriétés de conduction.

[0016] De préférence, le mélange broyé d'oxydes métalliques et de carbonate alcalin est soumis à une étape de compression de 10^7 à 2.10^8 Pa à une température comprise entre 25 et 250°C. Une telle étape de compaction permet de rendre le mélange de poudres dense pour que les réactions chimiques à l'état solide et haute température se fassent de façon efficace et homogène sur l'ensemble de l'échantillon. De préférence, la pression appliquée sur l'échantillon est réalisée à l'aide d'une presse uniaxiale en appliquant une pression de conversion 1 tonne/cm² ou 100 Mpa. De préférence, la pression est appliquée avec une presse hydraulique commercialisée par la société Eurolab®. Le manomètre de l'appareil donne la pression appliquée en tonne. Les diamètres des pastilles sont de 13mm de diamètre, la pression en pascal est obtenue en effectuant la conversion.

[0017] De préférence, le procédé selon l'invention comprend deux étapes supplémentaires :

1- effectuer un traitement thermique, à une température $T \geq 900°C$, sous atmosphère d'air ; et

2- effectuer une trempe, immédiatement après l'étape 1-, sous la pression

partielle d'oxygène Pox, avec : 0 Pa ≤ Pox < 2,104 Pa. La presse utilisée et les méthodes d'obtention de la pression sont comme décrit précédemment et mettent en œuvre une presse hydraulique commercialisée par la société Eurolab®.

[0018] La présente invention concerne également une batterie à l'état solide comprenant les trois couches de matériaux suivantes :

- une couche d'électrode négative ;
- une couche d'électrode positive ; et
- un électrolyte solide tel que décrit précédemment dans le cadre de l'invention, placé entre les couches d'électrode négative et positive.

[0019] De préférence, la couche d'électrode négative comprend au moins un métal choisi parmi Li et Na, et la couche d'électrode positive comprend une céramique et du graphite, la céramique étant de préférence une céramique ayant une teneur de plus de 50% d'une matière active comportant un ion alcalin, la teneur exprimée en pourcentage étant un pourcentage massique par rapport à la masse totale de la céramique. De préférence, ladite matière active est sélectionnée parmi au moins l'un des matériaux sélectionnés parmi les oxydes suivants : $LiNi_xCo_yMn_zO_2$, $LiFePO_4/C$, $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, $Na_{0.7}MnO_2$ et $NaCoO_2$.

[0020] La présente invention concerne aussi un film mince comprenant la batterie à l'état solide décrit précédemment dans le cadre de l'invention, pour son utilisation intégrée dans un appareil électronique, ledit appareil électronique étant de préférence choisi parmi une carte à puce, un appareil de biotechnologie et une calculatrice graphique.

[0021] La présente invention concerne également une utilisation d'une batterie à l'état solide telle que décrite précédemment dans le cadre de l'invention, choisie entre l'intégration dans un véhicule électrique, le transport et le stockage stationnaire à grande échelle, l'intégration dans les avions aérospatiaux, les secteurs médicaux et la robotique.

[0022] La présente invention est également décrite dans la description détaillée qui va suivre, à l'aide de la partie expérimentale qui détaille certains modes de réalisation à l'aide d'exemples, uniquement donnés à titre illustratif et qui ne doivent pas être considérés comme limitatifs, et des figures brièvement décrites dans la partie qui va suivre.

Brève description des figures

[0023] [Fig.1] – la figure 1 représente les conductivités ioniques de $(MgFeNiCuZn)_{0.70}Li_{0.30}O$ à 20°C et 100°C ;

[0024] [Fig.2] – la figure 2 représente les conductivités ioniques de $(MgMnNiCuZn)_{0.75}Li_{0.25}O$ à 20°C et 100°C;

[0025] [Fig.3] – la figure 3 représente la démonstration de la stabilité de $(MgFeNiCuZn)_{0.70}Na_{0.30}O$ l'air et comparaison avec le même Heox conservé sous vide ;

[0026] [Fig.4] – la figure 4 représente l'assemblage d'une électrode positive (composite)/électrolyte selon l'invention (pressée à froid);

[0027] [Fig.5] – la figure 5 représente voltamétrie cyclique de $(MgFeNiCuZn)_{0.75}Na_{0.25}O$; et

[0028] [Fig.6] – la figure 6 représente la courbe de charge d'une batterie tout solide avec $(MgFeNiCuZn)_{0.75}Na_{0.25}O$;

[0029] [Fig.7] la figure 7 montre l'analyse chimique EDX du composé $(MgMnNiCuZn)_{0.70}Li_{0.30}O$ en conformité avec la stœchiométrie attendue.

[0030] [Fig.8(a)]-[Fig.8(c)] les figures 8(a), 8(b) et 8(c) montrent les diffractogrammes de rayons X des compositions $(MgFeNiCuZn)_{0.80}Li_{0.20}O$, $(MgMnNiCuZn)_{0.80}Li_{0.20}O$ et $(MgMnNiCuZn)_{0.75}Na_{0.25}O$; et

[0031] [Fig.9] la figure 9 montre l'impédance complexe, à deux températures différentes, du composé $(MgFeNiCuZn)_{0.80}Na_{0.20}O$.

Partie Expérimentale

[0032] **Matériel et méthodes**

Dans le cadre de l'invention, le diffractomètre mis en œuvre pour la diffraction des rayons X est un diffractomètre Philips Panalytical® X-Pert Pro MPD.

[0033] Tous les échantillons d'électrolyte solide à haute entropie sont préparés à partir d'oxydes tels que l'oxyde de magnésium (II) (MgO - Alfa Aesar® 99,95 %), l'oxyde de fer (III) (Fe_2O_3 - Alfa Aesar®), l'oxyde de manganèse (II) (Mn_2CO_3 - Alfa Aesar®), l'oxyde de cuivre (II) (CuO - Alfa Aesar® 99. 7%), l'oxyde de nickel (II) (NiO), l'oxyde de zinc (II) (ZnO - Alfa Aesar® 4N), et des carbonates comme le carbonate de lithium (Li_2CO_3 - Alfa Aesar® 99.998%), le carbonate de sodium (Na_2CO_3). La composition (formule)

chimique des matériaux obtenus est déterminée par analyse spectroscopique de rayons X à dispersion d'énergie, également connue sous l'abréviation EDX, mettant en œuvre un diffractomètre Philips Panalytical® X-Pert Pro MPD.

Résultats et discussion

[0034] **Préparation des oxydes**

[0035] Les poudres de départ en quantités stœchiométriques des précurseurs sont mélangées dans des rapports équimolaires de tous les cations Mg, Fe ou Mn ou les deux, Ni, Cu et Zn, pour une masse totale de 4 g, en ajoutant les ingrédients dans un mortier, ou des bols en agate, d'une capacité de 20 ml suivi par l'utilisation d'un micro-broyeur planétaire de chez Fritsch®, sous la référence Pulverisette 7 Premium Line, avec 5 billes de broyage en agate de 1 cm de diamètre pendant une durée d'une heure à 350 tr/min avec une pause d'une minute après chaque cycle de cinq minutes.

[0036] Le mélange obtenu est ensuite pressé uniformément dans une matrice rectangulaire de 12x3x3 mm^3 ou cylindrique de 13x13 mm^2 sous une pression hydraulique de 10^7 à 2.10^8 Pa , tandis que la température appliquée varie entre 25 et 250 °C ; puis, les pastilles obtenus sont placées et maintenues dans un creuset en alumine, et chauffées à une température choisie selon la composition de l'échantillon et comprise entre 850°C et 1100°C pendant 12 heures à l'air avec une vitesse de chauffage de 2°C/minute (120°C/h) en permanence (soit un total de 20 heures de frittage). Ensuite une étape de trempe est réalisée dans l'azote liquide ou directement sur une plaque métallique sous vide (pression partielle d'oxygène Pox, avec : 0 Pa ≤ Pox < 2. 104 Pa). Les mélanges solides préparés avec une grande quantité de lithium/sodium (x > 0,25) doivent être conservés dans une boîte à gants pour éviter leur hydratation (composés hygroscopiques).

[0037] La densité géométrique de tous les échantillons, après le traitement thermique, est calculée pour être comprise entre 75 et 80 % de la densité théorique. La réaction étant totale, la formule chimique obtenue est la même que celle escomptée à partir des ratios molaires des composés introduits.

[0038] Les matériaux solides obtenus ont les formules générales suivantes :

$(MgFeNiCuZn)_{1-x}Li_xO$

$(MgMnNiCuZn)_{1-x}Li_xO$

$(MgFeNiCuZn)_{1-x}Na_xO$

$(MgMnNiCuZn)_{1-x}Na_xO$

$(MgFeMnCuZn)_{1-x}Li_xO$

$(MgFeMnCuZn)_{1-x}Na_xO$;

et sont plus particulièrement de formule suivante :

$(MgFeNiCuZn)_{0.70}Li_{0.30}O$; $(MgMnNiCuZn)_{0.75}Li_{0.25}O$;

$(MgFeNiCuZn)_{0.70}Na_{0.30}O$; $(MgFeNiCuZn)_{0.75}Na_{0.25}O$;

$(MgFeNiCuZn)_{0.80}Li_{0.20}O$; $(MgMnNiCuZn)_{0.80}Li_{0.20}O$ et

$(MgFeNiCuZn)_{0.75}Na_{0.25}O$.

[0039] **Résultats**

Les oxydes à haute entropie obtenus tel que décrit ci-avant présentent une bonne conductivité ionique à température ambiante, ce qui en fait de bons candidats en tant qu'électrolyte solide, comme cela est montré pour les composés $(MgFeNiCuZn)_{0.70}Li_{0.30}O$ et $(MgMnNiCuZn)_{0.75}Li_{0.25}O$ de la figure 1 et la figure 2.

[0040] La stabilité chimique des oxydes à haute entropie est testée avec l'air (oxygène) et l'humidité (eau) qui s'avèrent très stable dans les deux conditions. Les oxydes à haute entropie obtenus présentent également une stabilité chimique par rapport aux électrodes négative et positive lorsqu'ils sont mis en œuvre dans une batterie, ce qui élimine les problèmes de protection de l'interface solide-solide et permet de réduire la chute ohmique au sein de la batterie elle-même, comme cela est montré par diffraction aux rayon X pour $(MgFeNiCuZn)_{0.70}Na_{0.30}O$ à la figure 3.

[0041] La figure 4 montre l'assemblage d'une électrode positive (composite)/électrolyte selon l'invention mettant en œuvre le matériau organique solide selon l'invention (pressée à froid). Plus particulièrement, la figure 4 représent l'électrode positive (en bas de la figure) comprenant un mélange de matériau inorganique selon l'invention et d'électrolyte solide, l'électrode positive est donc un composite. Au-dessus sur la figure 4 se trouve l'électrolyte solide seul. Le trait blanc matérialise l'interface entre l'électrolyte solide seul (au-dessus) et l'électrode positive (en dessous).

[0042] La figure 5 et la figure 6 montrent les propriétés électriques caractérisées pour le matériau $(MgFeNiCuZn)_{0.75}Na_{0.25}O$.

[0043] La figure 7 montre l'analyse chimique EDX du composé $(MgMnNiCuZn)_{0.70}Li_{0.30}O$ en conformité avec la stœchiométrie attendue.

[0044] Les figures 8(a) à 8(c) montrent la variété de compositions possibles avec trois diffractogrammes de rayons X correspondant à des stœchiométries différentes de celles des figures 1 à 7 précédentes

[0045] La figure 9 montre l'impédance complexe du composé $(MgFeNiCuZn)_{0.80}Na_{0.20}O$ à la température de 25°C (correspondant à une conductivité ionique de $2{,}3.10^{-6}$ S/cm) et à la température de 50°C (correspondant à une conductivité ionique de $3{,}2.10^{-6}$ S/cm).

Références

[0046] Le tableau 1 suivant liste les références citées précédemment dans le texte :

[Tableau 1]

1	Y. Wang et al., Chem (2019), vol. 5, pp. 2547-2570 Developments and perspectives on emerging high energy density sodium-metal batteries
2	Y. Lu et al., Joule (2018), vol. 2, pp. 1747-1770 Electrolyte and interface engineering for solid state sodium batteries
3	H. Gao et al., Chem (2018), vol. 4, pp. 833-844 Stabilizing a high energy density rechargeable sodium battery with a solid electrolyte
4	C. Zhou et al., ACS Energy Letters (2018), vol.3, pp.2181-2198 Engineering materials for progressive all solid state Na batteries
5	W. Zhou et al., ACS central science (2017), vol.3, pp.52-57 Rechargeable sodium all solid state battery
6	Rost *et al*., Nature Communications 6, 8485 (2015)

Revendications

[Revendication 1] Matériau inorganique solide pour son utilisation comme matériau d'électrolyte comprenant un oxyde de formule $A_x(MgM_1M_2Cu_yZn)_{1-x}O$, M_1 et M_2 étant choisis indépendamment parmi les métaux du bloc d du tableau périodique, à l'exception du Co, et A est un métal alcalin, x est pris entre 0,15 et 0,35 et y est sélectionné parmi les deux valeurs entières 0 et 1, de préférence l'oxyde est un oxyde à haute entropie.

[Revendication 2] Matériau selon la revendication 1, dans lequel M_1 et M_2 sont choisis indépendamment parmi Fe, Ni et Mn.

[Revendication 3] Matériau selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel l'oxyde est choisi parmi $A_x(MgFeNiCuZn)_{1-x}O$; $A_x(MgMnNiCuZn)_{1-x}O$ et $A_x(MgFeMnCuZn)_{1-x}O$, et A est choisi parmi Na et Li.

[Revendication 4] Matériau selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'oxyde est choisi parmi $(MgFeNiCuZn)_{0.70}Li_{0.30}O$; $(MgMnNiCuZn)_{0.75}Li_{0.25}O$; $(MgFeNiCuZn)_{0.70}Na_{0.30}O$ et $(MgFeNiCuZn)_{0.75}Na_{0.25}O$.

[Revendication 5] Matériau selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel l'oxyde ne comprend pas l'un des éléments sélectionnés parmi Ni et Cu, voire le matériau ne contient aucun des deux éléments Ni et Cu.

[Revendication 6] Matériau selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la valeur de x est supérieure ou égale à 0,20.

[Revendication 7] Electrolyte solide comprenant le matériau inorganique solide selon l'une des revendications 1 à 6.

[Revendication 8] Procédé de fabrication d'un matériau inorganique solide selon l'une des revendications 1 à 6, obtenu à partir d'un mélange broyé d'oxydes métalliques et de carbonate alcalin, comprenant une étape de compression de 10^7 à 2.10^8 Pa à une température

comprise entre 25 et 250°C, pour obtenir un mélange broyé et compacté.

[Revendication 9] Procédé de fabrication d'un matériau inorganique solide selon la revendication 8, obtenu à partir dudit mélange broyé et compacté d'oxydes métalliques et de carbonate alcalin, comprenant les deux étapes suivantes:

1- effectuer un traitement thermique du mélange broyé et compacté, à une température $T \geq 900°C$, sous atmosphère d'air ; et

2- effectuer une trempe, immédiatement après l'étape 1-, sous la pression partielle d'oxygène Pox, avec : $0\ Pa \leq Pox < 2{,}104\ Pa$.

[Revendication 10] Batterie à l'état solide comprenant les trois couches de matériaux suivantes :

- une couche d'électrode négative ;
- une couche d'électrode positive ; et
- un électrolyte solide selon la revendication 7, placé entre les couches d'électrode négative et positive.

[Revendication 11] Batterie selon la revendication 10, dans laquelle la couche d'électrode négative comprend au moins un métal choisi parmi Li et Na, et la couche la couche d'électrode positive comprend une céramique et du graphite.

[Revendication 12] Film mince comprenant la batterie à l'état solide selon l'une des revendications 10 ou 11, destiné à être intégré dans un appareil électronique, de préférence choisi parmi une carte à puce, un appareil de biotechnologie et une calculatrice graphique.

[Revendication 13] Utilisation d'une batterie à l'état solide selon l'une des revendications 10 ou 11, choisie entre l'intégration dans un véhicule électrique, le transport et le stockage stationnaire à grande échelle, l'intégration dans les avions aérospatiaux, les secteurs médicaux et la robotique.