

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ ELECTROLYTE SOLIDE HYBRIDE A RESISTANCE INTERFACIALE POLYMERE/CERAMIQUE REDUITE.

②② Date de dépôt : 06.10.22.

③③ Priorité :

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAFT Société par actions simplifiée à associé unique —FR, INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE Etablissement public national à caractère scientifique, culturel et professionnel FR, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES Etablissement public national à caractère scientifique, culturel et professionnel FR, Centre national de la recherche scientifique Etablissement public à caractère scientifique et technique FR et Université SAVOIE MONT BLANC Etablissement public national à caractère scientifique, culturel et professionnel — FR.

⑦② Inventeur(s) : PAVLENKO Ekaterina, JORDY Christian, BOUCHET Renaud, MANGANI Léa, ISAAC James et DEVAUX Didier.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 12.04.24 Bulletin 24/15.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 27.06.25 Bulletin 25/26.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦③ Titulaire(s) : SAFT (SASU), INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE (EPSCP), UNIVERSITE GRENOBLE ALPES (EPSCP), Centre national de la recherche scientifique (EPST), Université SAVOIE MONT BLANC (EPSCP).

⑦④ Mandataire(s) : Lavoix.



Description

Titre de l'invention : ELECTROLYTE SOLIDE HYBRIDE A RESISTANCE INTERFACIALE POLYMERE/CERAMIQUE REDUITE

- [0001] La présente invention concerne le domaine des batteries, et notamment les batteries à électrolyte hybride tout solide.
- [0002] Contrairement aux électrolytes organiques liquides, inflammables, les électrolytes solides représentent des candidats prometteurs pour le développement de batteries lithium métal et Li-ion plus sûres.
- [0003] Les électrolytes solides peuvent être de type polymère solide ou céramique : Les électrolytes de type polymère permettent de bons contacts avec les particules de matériau actif et peuvent être mis en forme par des procédés sans solvant économiques et automatisés tels que l'extrusion, mais présentent de faibles conductivités ioniques. Les électrolytes de type céramique bénéficient d'une conductivité ionique élevée, mais sont limités par leur faible capacité à maintenir des contacts intimes avec les matériaux d'électrode.
- [0004] Les électrolytes solides hybrides (ou composites) combinant les électrolytes céramique et polymère ont notamment été décrits par Keller et al, J. Power Sources, 2018, 392, 206-225. Ils représentent une voie de développement privilégiée. Ces électrolytes imposent cependant une interface organique/inorganique, dont la résistance doit être minimisée pour optimiser les performances électrochimiques.
- [0005] Chen et al ACS Energy Letters 2019, 4, 1080-1085 rapporte les effets contrastés de polymères plastifiants, tels que TEGDME et DMC, sur la résistance interfaciale entre le polyéthylène glycol (PEO, polyethylene oxide) et une céramique LiCGC.
- [0006] Il reste donc à améliorer la résistance interfaciale des électrolytes solides hybrides afin d'accélérer le progrès des technologies tout-solide pour envisager leur industrialisation avec des risques limités en termes de sécurité, tout en conservant une conductivité et des densités d'énergie satisfaisantes.
- [0007] Il a maintenant été découvert que la résistance interfaciale peut être diminuée par un traitement approprié de la céramique.
- [0008] Selon un premier objet, la présente invention vise un électrolyte solide hybride comprenant
- [0009] une céramique de type oxyde pré-traitée et
- [0010] un polymère conducteur ionique,
- [0011] caractérisé en ce que la céramique pré-traitée est déshydratée en surface.

- [0012] L'invention concerne donc un électrolyte solide hybride, c'est-à-dire un électrolyte polymère solide (EPS) à base de céramique et de polymère, dont la céramique a subi un pré-traitement dessicant avant assemblage avec le polymère.
- [0013] Selon l'invention, la céramique est de type oxyde. Elle peut être choisie parmi les céramiques conductrices ionique de lithium, et peut être notamment choisie parmi les céramiques des familles Nasicon, Lisicon, Garnet, Perovskite.
- [0014] On peut plus particulièrement citer les céramiques LATP, LAGP, LLTO, LLZO.
- [0015] Ces céramiques ainsi que leur utilisation dans des électrolytes solides sont connues de la littérature.
- [0016] Ainsi, LATP désignent des céramiques comprenant Li, Al, Ti, P, et éventuellement d'autres éléments de substitution tels que Ge, Zr. Des LATP représentatifs peuvent répondre à la formule $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (où $0 < x < 1$) et sont par exemple décrites par Thokchom, et al dans J. Power Sources, vol. 195, p. 870, 2010.
- [0017] Selon un mode de réalisation, la céramique LATP peut être une céramique de type Ohara LiCGC ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$). Elle est notamment disponible commercialement (Ohara corporation).
- [0018] LAGP désigne les céramiques à base de Li, Al, Ge et P, répondant notamment à la formule $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (où $0 < x < 1$)
- [0019] LLZO désigne les céramiques à base de Li, La et O, telles que celle de formule $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ décrites par Murugan et al dans Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007), p. 7778.
- [0020] LLTO fait référence aux céramiques comprenant Li, La, Ti et O, telle que $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ commercialisée par Toho Titanium Co Ltd.
- [0021] Selon l'invention, la céramique est au moins partiellement déshydratée en surface, cette déshydratation partielle s'entendant par rapport à la céramique native.
- [0022] On désigne par « céramique native » la céramique avant pré-traitement, et fait notamment référence aux céramiques disponibles commercialement, ou encore aux céramiques re-hydratées, par exemple des céramiques ayant pu subir un traitement dessicant mais ultérieurement stockées dans des conditions propices à la réhydratation.
- [0023] Dans ces céramiques natives, une partie des atomes d'oxygène de surface est hydratée. Ainsi, ces atomes d'oxygène de surface typiquement présents sous forme (M-O), où M fait référence à un cation de l'électrolyte solide, se présentent au moins pour partie sous forme de fonctions hydroxyle (OH).
- [0024] Ledit cation M est un cation qui constitue dans la structure de l'électrolyte solide inorganique, le réseau cationique en interaction avec la charpente anionique constituée des oxygènes ("O²⁻", oxygène de volume), Il s'agit généralement de cations de métaux

(Al, Sn, etc), métaux de transition (Ti, Zr, Ta, etc), alcalin ou alcalino terreux, métaloïde (Si, Ge) ou non métaux (P).

- [0025] Les liaisons O-M font référence aux liaisons iono-covalente entre l'oxygène et ces cations au coeur de la structure (cristalline ou vitreuse) du solide, par opposition aux liaisons O-H que les oxygènes de surface peuvent former en équilibre avec leur environnement. Ces liaisons OH de surface représentent un défaut dans la structure et donne une signature qui peut être analysée dans la réponse en XPS.
- [0026] Ainsi, ces céramiques natives peuvent être définies par le pourcentage atomique d'oxygène présent dans les fonctions hydroxyles de surface $\%O(OH)_i$ et par le pourcentage atomique d'oxygène présent dans les fonctions oxyde de surface $\%O(M-O)_i$, où M fait référence au cation métallique et i fait référence à la valeur initiale de la céramique native, c'est-à-dire avant traitement.
- [0027] Lesdits pourcentages atomiques d'oxygène peuvent notamment être mesurés par XPS (spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X).
- [0028] Pour ces céramiques natives, le rapport $\%O(OH)_i/\%O(M-O)_i$ est typiquement supérieur à 20%.
- [0029] Le pré-traitement est dit dessicant en ce qu'il a pour fonction de diminuer la quantité de fonctions hydroxyle (OH), c'est-à-dire de diminuer la part des fonctions hydroxyle au profit des fonctions oxyde.
- [0030] Ainsi, selon un mode de réalisation, les céramiques pré-traitées présentent un rapport $\%O(OH)_f/\%O(M-O)_f$, où f fait référence à la céramique pré-traitée, est typiquement inférieur à 20%, notamment inférieur à 15%.
- [0031] Selon un mode de réalisation, la céramique peut être pré-traitée par un traitement thermique, notamment à température comprise entre 100 et 700°C, préférentiellement entre 200 et 400°C.
- [0032] Selon un mode de réalisation alternatif, ou cumulatif, la céramique peut être pré-traitée par l'action d'un solvant hydrophile et polaire. Ledit solvant peut également être aprotique.
- [0033] Typiquement, ledit solvant peut être choisi parmi l'acétonitrile (ACN), le diméthylformamide (DMF), le carbonate de diméthyle (DMC), le méthanol, l'isopropanol, le diméthylsulfoxyde (DMSO), le cyclohexane et le sulfolane.
- [0034] Le polymère ionique fait référence aux polymères classiquement utilisés dans les batteries polymère solide. Typiquement le polymère ionique est choisi parmi les (co)polymères à base d'éther, de carbonate, de nitrile, d'acétate, d'imine, ou de lactone, etc.
- [0035] Ainsi, on peut notamment citer l'oxyde de polyéthylène (PEO) ou le polycaprolactone (PCL), notamment PEO.

- [0036] Selon un mode de réalisation, l'électrolyte solide hybride peut également comprendre un ou plusieurs ingrédients additionnels, typiquement présent dans les électrolytes solide hybrides.
- [0037] On peut ainsi citer la présence additionnelle de sel de métal, notamment un sel de lithium, tel que LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), LiFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide), LiNO₃ (nitrate de lithium), LiBOB (Lithium bis(oxalato)borate), LiDFOB (difluoro(oxalato)borate de lithium), LiPF₆ (Hexafluorophosphate de lithium), LiBF₄ (tetrafluoroborate de lithium), LiCF₃SO₃ (triflate de lithium, LiTf), LiClO₄ (lithium perchlorate) ou un mélange de sels.
- [0038] Lorsque le polymère ionique a été préparé par voie solvant, il peut éventuellement comprendre des traces de solvant résiduel issues de son procédé de préparation.
- [0039] Ainsi, selon un mode de réalisation, l'électrolyte solide hybride selon l'invention peut comprendre des traces de solvant résiduel à titre d'ingrédient additionnel.
- [0040] Selon un autre objet, la présente invention concerne également le procédé de préparation d'un électrolyte solide hybride selon l'invention, ledit procédé comprenant les étapes de :
- Pré-traitement dessicant d'une céramique de type oxyde présentant un pourcentage atomique d'oxygène dans les fonctions hydroxyle %O(OH)_i, de façon à obtenir une céramique pré-traitée présentant un pourcentage atomique d'oxygène présent dans les fonctions hydroxyles de surface %O(OH)_f, lesdits pourcentages étant mesurés par XPS, et tel que le rapport %O(OH)_f/ %O(OH)_i est compris entre 20 et 60%, et
 - Mise en contact de la céramique ainsi pré-traitée avec un polymère conducteur ionique.
- [0041] Selon un mode de réalisation, le traitement dessicant peut comprendre le traitement thermique de la céramique à température comprise entre 100 et 700°C, préférentiellement entre 200 et 400°C.
- [0042] Selon un mode de réalisation alternatif ou cumulatif, le pré-traitement dessicant peut comprendre la mise en contact de la céramique avec un solvant hydrophile et polaire. Ceci peut notamment être réalisé par aspersion du solvant sur la céramique ou l'immersion (ou trempage) de la céramique dans le solvant.
- [0043] Selon l'une ou l'autre des alternatives, le procédé peut comprendre en outre l'étape préalable de préparation du polymère par voie sèche et/ou solvant. Il est donc entendu que le polymère ionique peut éventuellement comprendre des traces de solvant résiduel issues de son procédé de préparation.
- [0044] On entend par mise en contact le montage de l'électrolyte au moyen de la céramique pré-traitée et du polymère conducteur. Selon un mode de réalisation, cette étape de

mise en contact peut être réalisée par simple mélange de ces deux constituants, ou par un assemblage de type sandwich (deux couches de polymères extérieures englobant une couche de céramique intérieure), ou encore selon un système à couches déposées polymère/céramique /polymère).

- [0045] Selon un autre objet, la présente invention concerne également un procédé pour améliorer la résistance interfaciale d'un électrolyte solide hybride céramique/polymère tel que la céramique est de type oxyde et tel que le polymère est conducteur ionique, ledit procédé comprenant :
- [0046] le traitement dessicant préalable de ladite céramique de type oxyde présentant un pourcentage atomique d'oxygène dans les fonctions hydroxyle $\%O(OH)_i$, de façon à obtenir une céramique pré-traitée présentant un pourcentage atomique d'oxygène présent dans les fonctions hydroxyles de surface $\%O(OH)_f$, lesdits pourcentages étant mesurés par XPS, et tel que le rapport $\%O(OH)_f/\%O(OH)_i$ est compris entre 20 et 60%, et
- [0047] le mélange de la céramique ainsi pré-traitée avec le polymère conducteur ionique.
- [0048] Selon un autre objet, la présente invention concerne également un élément électrochimique comprenant un électrolyte solide hybride selon l'invention.
- [0049] On entend par « élément électrochimique » une cellule électrochimique élémentaire constituée de l'assemblage électrode positive/électrolyte/électrode négative, fonctionnant en accumulateur, c'est-à-dire permettant transformer l'énergie fournie par une réaction chimique en la restituant sous forme de courant.
- [0050] Dans les éléments de type solide, les composés électrolytiques peuvent être inclus dans la couche électrolytique, mais peuvent également être compris en partie au sein des électrodes.
- [0051] Un élément solide selon l'invention est donc constitué d'une couche d'électrode négative, d'une couche d'électrode positive et d'une couche séparatrice électrolytique, tel que les particules d'électrolyte selon l'invention sont présentes au sein d'au moins une des trois couches.
- [0052] L'élément électrochimique selon l'invention convient particulièrement aux accumulateurs au lithium, tels que les accumulateurs Li-ion, Li métal, Li primaire (non rechargeable) et Li-S. Ces matériaux peuvent également être utilisés dans des accumulateurs de type Na-ion, K-ion, ou encore Mg-ion ou Ca-ion
- [0053] La couche d'électrode négative est typiquement constituée d'un support conducteur utilisé comme collecteur de courant sur lequel est déposé le matériau d'électrode négative comprenant, un matériau actif d'électrode négative auquel peuvent être ajoutées l'électrolyte solide et un matériau conducteur électronique. Un liant peut également être incorporé au mélange.

- [0054] Le terme « électrode négative » désigne lorsque l'accumulateur est en décharge, l'électrode fonctionnant en anode, l'anode étant définie comme l'électrode où a lieu une réaction électrochimique d'oxydation (émission d'électrons).
- [0055] Dans le cadre de la présente invention, l'électrode négative peut être de tout type connu.
- [0056] Il est entendu que dans les systèmes sans anode appelés « anode free », une électrode négative est également présente (généralement limitée initialement au seul collecteur de courant).
- [0057] Le matériau actif d'électrode négative n'est pas particulièrement limité.
- [0058] La couche d'électrode positive est typiquement constituée d'un support conducteur utilisé comme collecteur de courant sur lequel est déposé le matériau d'électrode positive comprenant outre l'électrolyte solide, un matériau actif d'électrode positive et un matériau conducteur électronique carboné. Un liant peut également être incorporé au mélange.
- [0059] Cet additif carboné est réparti dans l'électrode de manière à former un réseau percolant électronique entre l'ensemble des particules de matériau actif et le collecteur de courant.
- [0060] Le terme « électrode positive » désigne lorsque l'accumulateur est en décharge, l'électrode fonctionnant en cathode.
- [0061] Dans le cadre de la présente invention, l'électrode positive peut être de tout type connu.
- [0062] Le matériau conducteur électronique est généralement choisi parmi le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, les nanotubes ou fibres de carbones ou un mélange de ceux-ci.
- [0063] On entend par collecteur de courant un élément tel que plot, plaque, feuille ou autre, en matériau conducteur, relié à l'électrode positive ou négative, et assurant la conduction du flux d'électrons entre l'électrode et les bornes de la batterie. Le collecteur de courant est de préférence un support conducteur bidimensionnel tel qu'un feuillard plein ou perforé, à base de métal, par exemple en nickel, en acier, en acier inoxydable, ou en aluminium.
- [0064] Selon un autre objet, la présente invention concerne également un module électrochimique comprenant l'empilement d'au moins deux éléments selon l'invention, chaque élément étant connecté électriquement avec un ou plusieurs autre(s) élément(s).
- [0065] Le terme « module » désigne donc ici l'assemblage de plusieurs éléments électrochimiques, lesdits assemblages pouvant être en série et/ou parallèle.
- [0066] Selon un autre de ces objets, l'invention vise encore une batterie comprenant un ou plusieurs modules selon l'invention.

[0067] On entend par « batterie », l'assemblage d'un ou plusieurs modules selon l'invention. L'invention concerne préférentiellement des accumulateurs dont la capacité est supérieure à 100 mAh, typiquement 1 à 100Ah.

Figures

- [0068] [Fig.1] La [Fig.1] représente par des carrés le spectre d'impédance caractéristique enregistré à 80°C pour un système de type PEO/LATP/PEO de référence accompagné de la simulation (en trait plein) par le logiciel.
- [0069] [Fig.2] La [Fig.2] représente la comparaison de la résistance interfaciale de l'électrolyte hybride céramique LATP (LiCGC, Ohara)/polymère (PEO) (normalisée par la surface de contact entre le polymère et la céramique), en fonction de la température, avant et après pré-traitement par un solvant polaire dessicant (acétonitrile (ACN), Diméthylformamide (DMF), DMSO, DMC, Isopropanol, Sulfolane) :
- [0070] la courbe représentée par les carrés pleins représente la résistance interfaciale de l'électrolyte constituée par la « céramique native » (0.5M)/PEO;
- [0071] la courbe représentée par les pentagone remplis représente la résistance interfaciale d'un l'électrolyte constitué par la céramique pré-traitée dans l'acétonitrile (ACN) (0.5M)/PEO;
- [0072] la courbe inférieure représentée par les carrés vides représente la résistance interfaciale d'un l'électrolyte constitué par la céramique pré-traitée dans le DMF (0.5M)/PEO ;
- [0073] la courbe représentée par les triangles pleins dont la pointe est orientée vers le haut représente la résistance interfaciale d'un l'électrolyte constitué par la céramique pré-traitée dans le DMC (0.5M)/PEO ;
- [0074] la courbe représentée par les cercles vides représente la résistance interfaciale d'un l'électrolyte constitué par la céramique pré-traitée dans le DMSO (0.5M)/PEO ;
- [0075] la courbe représentée par les cercles pleins représente la résistance interfaciale d'un l'électrolyte constitué par la céramique pré-traitée dans le Sulfolane (0.5M)/PEO ;
- [0076] la courbe représentée par les triangles vides dont la pointe est orientée vers le bas représente la résistance interfaciale d'un l'électrolyte constitué par la céramique pré-traitée dans l'Isopropanol (0.5M)/PEO ;
- [0077] [Fig.3] La [Fig.3] représente de la résistance interfaciale de l'électrolyte hybride céramique LATP (LiCGC, Ohara)/polymère (PEO), en fonction du temps de stockage, lorsque la céramique a été pré-traitée par des solvants dessicants. La légende est la même que celle de la [Fig.2].
- [0078] [Fig.4] La [Fig.4] représente la comparaison de la résistance interfaciale de l'électrolyte hybride céramique LLZO/polymère (PEO), en fonction de la température, avant (carrés) et après pré-traitement par le cyclohexane (ronds).

- [0079] [Fig.5] La [Fig.5] représente la comparaison de la résistance interfaciale de l'électrolyte hybride céramique LATP (LiCGC, Ohara)/polymère (PEO), en fonction de la température, avant et après pré-traitement thermique de la céramique.
- [0080] la courbe représentée par les carrés pleins représente la résistance interfaciale de l'électrolyte constituée par la « céramique native » (0.5M)/PEO;
- [0081] la courbe représentée par les hexagones vides représente la résistance interfaciale d'un l'électrolyte constitué par la céramique pré-traitée thermiquement pendant une durée de 12 heures (0.5M)/PEO ;
- [0082] la courbe représentée par les étoiles pleines représente la résistance interfaciale d'un l'électrolyte constitué par la céramique pré-traitée thermiquement pendant une durée de 72 heures (0.5M)/PEO ;
- [0083] [Fig.6] La [Fig.6] représente la résistance interfaciale de l'électrolyte hybride céramique LATP (LiCGC, Ohara)/polymère (PEO), en fonction du temps de stockage, lorsque la céramique a été pré-traitée soit par un solvant, soit thermiquement. La légende est similaire aux Figures 2 et 3.

Exemples

- [0084] Afin de mesurer la résistance d'interface entre le polymère (contenant un sel de lithium) et la céramique, l'électrolyte polymère a été préalablement préparé de la manière suivante :
- [0085] La préparation se déroule dans une boîte à gants dont l'atmosphère est contrôlée en teneur d'eau et de dioxygène (<1 ppm H₂O et <5 ppm O₂). La poudre de polymère PEO (100 kg/mol) est mélangée avec le sel de lithium LiTFSI dans une proportion correspondant à une concentration en sel de 0.5M (mol.dm⁻³) et le tout est chauffé à 80°C sous une agitation régulière. A l'aide d'une presse chauffante, le mélange est pressé à chaud (70°C) afin d'obtenir une membrane dans laquelle des disques de polymères sont découpés.
- [0086] D'autre part, la céramique (LATP ou LLZO) est pré-traitée selon deux méthodes :
- [0087] i) elle est soit préalablement immergée dans un solvant polaire (ici ACN, DMSO, DMC, sulfolane, isopropanol, DMF) pendant 1 min puis l'excédent de solvant est retiré à l'aide d'un tissu absorbant, et laissée dans la boîte à gants pendant une nuit avant d'être utilisée pour la mesure. ii) La deuxième méthode consiste à placer la céramique dans une ampoule étanche (Buchi) sous vide secondaire et chauffée à 200 °C pendant un à trois jours avant de la transférer dans la boîte à gants.
- [0088] La cellule permettant la mesure de la résistance d'interface entre le polymère et la céramique consiste en une pile bouton composés de deux cales d'inox entre lesquelles se trouve un sandwich polymère/céramique/polymère. Ce dernier est réalisé en pressant à chaud deux disques des membranes de polymère sur les deux cales d'inox

en utilisant un cache permettant de délimiter la surface de contact du polymère avant d'y placer un morceau de céramique entre les deux cales. La pile bouton est enfin fermée/scellée de manière étanche et placée dans une chambre climatique.

[0089] La mesure de la résistance interfaciale est permise par la mesure de l'impédance de la pile dans une gamme de fréquence de 7 MHz à 100 mHz à l'aide d'un potentiostat (VMP300 Biologic) à différentes températures.

[0090] Enfin, l'analyse du spectre d'impédance de la cellule, révèle une contribution résistive dans le domaine de la moyenne fréquence qui correspond à la grandeur recherchée (ie) la résistance interfaciale. Cette dernière peut être extraite à l'aide d'un logiciel (Zview) en injectant un schéma électrique équivalent tenant compte de toutes les contributions présentes dans le spectre d'impédance (inséré dans la [Fig.1]). Le spectre d'impédance caractéristique enregistré à 80°C pour un système de type PEO/LATP/PEO de référence accompagné de la simulation (en trait plein) par le logiciel est représenté à la [Fig.1] représente par des carrés (points expérimentaux).

[0091] Par ailleurs, on représente souvent l'évolution de la résistance interfaciale en fonction de la température dans une représentation d'Arrhenius ($1/R_{int}$ vs $1000/T$) qui donne accès à l'énergie d'activation de la réaction (ie) la pente de la courbe.

[0092] Les systèmes suivants ont été étudiés :

[0093] NB : le terme « pristine » utilisé ici fait référence à la céramique commerciale, utilisée telle quelle, sans traitement préalable. Elle est donc utilisée à titre de référence, et illustre la céramique désignée ici comme « native ».

- Système PEO/LATP (LiCGC, Ohara) :
- Interface PEO /LATP pristine (Référence)
- Interface PEO /LATP prétraitée dans DMF
- Interface PEO /LATP prétraitée dans ACN
- Interface PEO /LATP prétraitée thermiquement (12h @ 200°C)
- Interface PEO /LATP prétraitée dans DMSO
- Interface PEO /LATP prétraitée dans DMC
- Interface PEO /LATP prétraitée dans Isopropanol
- Interface PEO /LATP prétraitée dans Sulfolane
- Interface PEO /LATP prétraitée thermiquement +++ (72h @ 200°C)
- Système PEO/LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, commercialisée par Toshiba Mfg Co,

Ltd) :

- Interface PEO /LLZO pristine (Référence)
- Interface PEO /LLZO prétraitée dans cyclohexane
- XPS mesures :
- LATP pristine (Référence)
- LATP prétraitée dans du DMF

- LATP prétraitée dans ACN

[0094] Les valeurs initiales (Résistance d'interface mesurée 1-2h après l'assemblage de la cellule) sont illustrées à la [Fig.2] dans le cas de la céramique LATP (LiCGC).

[0095] [Tableaux1]

	Valeur initiale		
Interface @ 70°C	2 x Rint *A	Gain p/p à la r ef	Gain p/p à la r ef
	$\Omega.cm^2$	Ratio	%
Ref : LATP pristine/PEO	191,6	1,0	0%
LATP prétraitée dans DMF/PEO	154,6	1,2	-19%
LATP prétraitée dans ACN/PEO	82,2	2,3	-57%
LATP prétraitée dans DMSO/PEO	100,2	1,9	-48%
LATP prétraitée dans DMC/PEO	81,8	2,3	-57%
LATP prétraitée dans Sulfolane/PEO	131,3	1,5	-31%
LATP prétraitée dans Isopropanol/PEO	126,5	1,5	-34%

[0096] *Commentaires* : La résistance d'interface est diminuée lorsque la céramique est préalablement prétraitée dans un solvant. La plus grande diminution est observée dans le cas du solvant DMC et ACN.

[0097] *Les valeurs finales* (Résistance d'interface mesurée plusieurs mois après l'assemblage de la cellule) sont illustrées à la [Fig.2] et à la [Fig.3].

[0098] Au cours du temps, les résistances d'interfaces continuent de diminuer et semblent tendre vers une même valeur limite de l'ordre de [20-40 $\Omega.cm^2$].

[0099] [Tableaux2]

	valeur finale		
Interface @ 70°C	2 x Rint *A	Gain p/p à la r ef	Gain p/p à la r ef
	$\Omega.cm^2$	Ratio	%
Ref : LATP pristine/PEO	154,8	1,0	0%
LATP prétraitée dans DMF/PEO	44,4	3,5	-71%
LATP prétraitée dans ACN/PEO	20,5	7,6	-87%
LATP prétraitée dans DMSO/PEO	57,1	2,7	-63%
LATP prétraitée dans DMC/PEO	22,4	6,9	-86%
LATP prétraitée dans Sulfolane/PEO	92,3	1,7	-40%
LATP prétraitée dans Isopropanol/ PEO	68,2	2,3	-56%

- Système LLZO/PEO

[0100] Les valeurs initiales (Résistance d'interface mesurée 1-2h après l'assemblage de la cellule) sont illustrées à la [Fig.4].

[0101] *Commentaires* : Dans le cas de la céramique LLZO, la résistance d'interface diminue fortement dans le cas du cyclohexane.

- **Prétraitement à 200°C de la céramique**

- Système LATP/PEO

#

[0102] Les valeurs initiales (Résistance d'interface mesurée 1-2h après l'assemblage de la cellule) sont illustrées à la [Fig.5].

[0103] [Tableaux3]

	Valeur initiale		
Interface @ 70°C	2 x Ri nt *A	Gain p/p à l a ref	Gain p/p à l a ref
	$\Omega.cm^2$	Ratio	%
Ref : LATP pristine/PEO	191,6	1,0	0%
LATP prétraitée dans DMF/PEO	154,6	1,2	-19%
LATP prétraitée dans ACN/PEO	82,2	2,3	-57%
LATP prétraitée dans DMSO/PEO	100,2	1,9	-48%
LATP prétraitée dans DMC/PEO	81,8	2,3	-57%
LATP prétraitée dans Sulfolane/PEO	131,3	1,5	-31%
LATP prétraitée dans Isopropanol/PEO	126,5	1,5	-34%
LATP prétraitée thermiquement 12h @ 200°C /PEO	94,2	2,0	-51%
ATP prétraitée thermiquement 72h @ 200°C /PEO	40,0	4,8	-79%

[0104] *Commentaires* : Le traitement thermique de la céramique est également un moyen efficace pour réduire la résistance d'interface. On peut remarquer que lorsque la durée du prétraitement est allongée, la diminution de la résistance est plus importante.

[0105] Les valeurs finales (Résistance d'interface mesurée plusieurs mois après l'assemblage de la cellule) sont illustrées à la [Fig.6].

[0106] [Tableaux4]

	Valeur finale		
Interface @ 70°C	$2 \times R_{int}$ *A	Gain p/p à la r ef	Gain p/p à la r ef
	$\Omega.cm^2$	Ratio	%
Ref : LATP pristine/PEO	154,8	1,0	0%
LATP prétraitée dans DMF/PEO	44,4	3,5	-71%
LATP prétraitée dans ACN/PEO	20,5	7,6	-87%
LATP prétraitée dans DMSO/PEO	57,1	2,7	-63%
LATP prétraitée dans DMC/PEO	22,4	6,9	-86%
LATP prétraitée dans Sulfolane/PEO	92,3	1,7	-40%
LATP prétraitée dans Isopropanol/PEO	68,2	2,3	-56%
LATP prétraitée thermiquement 12h/PEO	17,3	9,0	-89%
LATP prétraitée thermiquement 72h/PEO	25,3	6,1	-84%

[0107] Au cours du temps, les résistances d'interfaces diminuent (avec différentes cinétiques) et tendent vers une même valeur limite de l'ordre de [20-30 $\Omega.cm^2$]. On peut remarquer que le traitement thermique à 200°C 72h permet d'être très proche de cette valeur dès le début.

Conclusions générales :

[0108] Dans le cas d'un système de type PEO/LATP, le prétraitement de la céramique (solvant ou thermique) est un moyen pour diminuer significativement la résistance d'interface.

[0109] Pour ce qui est du système PEO/LLZO, la résistance d'interface diminue également lorsque la céramique est prétraitée dans du cyclohexane.

[0110] Dans la présente étude, le système de référence comprenant une céramique native présente des valeurs de résistances d'interfaces plus élevées que toutes celles qui ont été enregistrées dans le cas des céramiques pré-traitées (par un solvant ou thermiquement).

[0111] La résistance d'interface la plus faible a été enregistrée dans le cas d'une céramique pré-traitée thermiquement pendant 72 heures pour laquelle la résistance d'interface a été divisée par un facteur de 16 par rapport au système de référence. Dans le cas d'un pré-traitement de la céramique par solvant, la résistance d'interface a été divisée par un facteur 7 pour les solvants ACN et DMC.

[0112] Le Tableau 5 suivant reprend la mesure de la composition chimique de la surface de la céramique grâce à la technique de l'XPS, lorsque la céramique a été prétraitée par un solvant et celle de la céramique « native ».

[0113] [Tableaux5]

Concentration atomique													
Abbrévié	Li	O (M-O)	O (OH)	Al	Si	P	Ti4+	Ti3+	Ge	Zr3d	Ratio O(OH)/O(M-O)	Rint(70°C) initiale value {O.cm ⁻² }	Rint(70°C) finale value {O.cm ⁻² }
UCGC Native	9.2	41.7	9.5	6.1	1.3	24.6	2.3	0.3	4.0	1.1	0.23	191.5	99.3
UCGC pré- traitée par ACN	8.2	44.9	4.6	6.5	1.0	26.4	2.4	0.4	4.3	1.4	0.10	82.2	28.2
UCGC pré- traitée par DMF	8.5	44.3	5.8	6.3	1.4	25.6	2.4	0.3	4.2	1.5	0.13	154.6	44.4

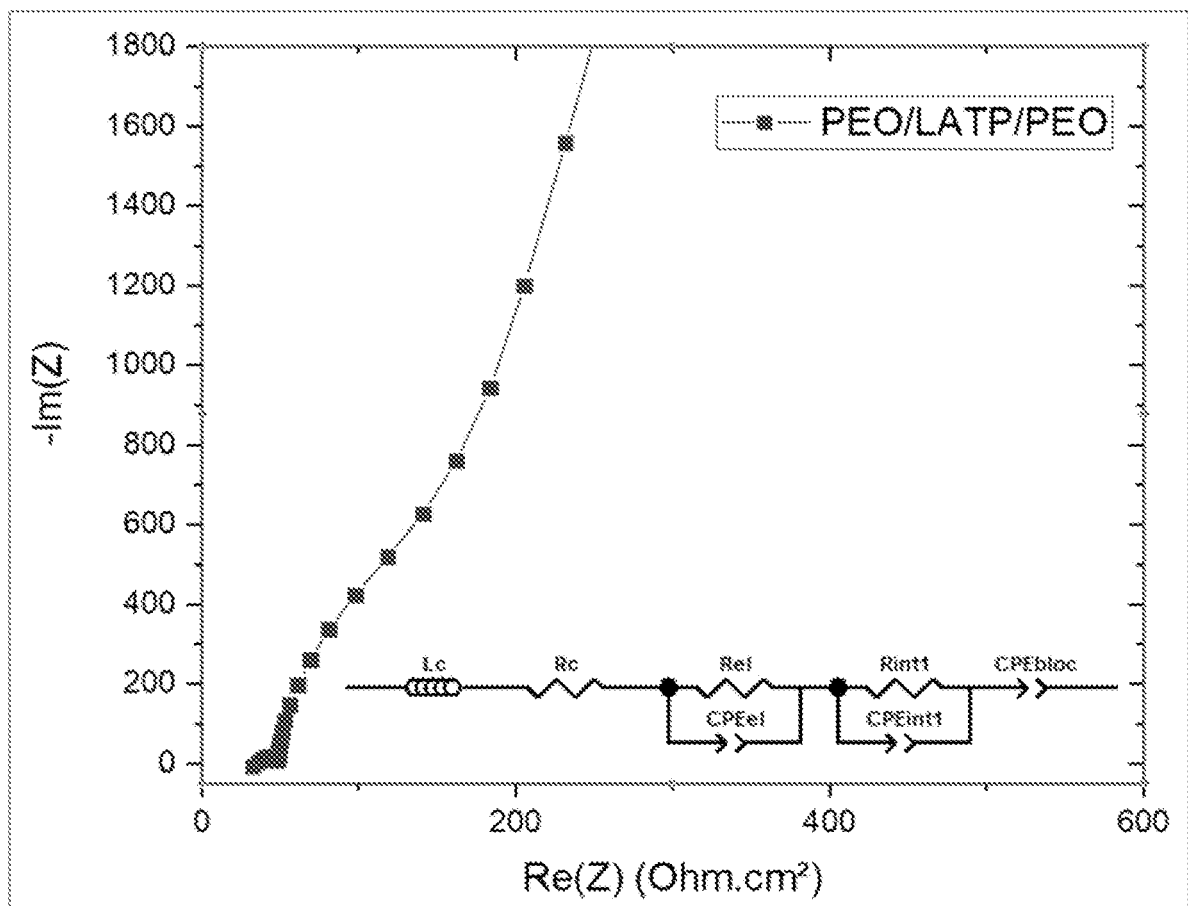
Revendications

- [Revendication 1] Electrolyte solide hybride comprenant une céramique de type oxyde pré-traitée et un polymère conducteur ionique, caractérisé en ce que la céramique pré-traitée est déshydratée en surface, telle que ladite céramique pré-traitée présente un rapport du pourcentage atomique d'oxygène présent dans les fonctions hydroxyles de surface par rapport au pourcentage atomique d'oxygène présent dans les fonctions oxyde de surface $\%O(OH)_f / \%O(M-O)_f$ inférieur à 20%, notamment inférieur à 15%, lesdits pourcentages étant mesurés par XPS (spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X), ladite céramique avant pré-traitement présentant un rapport du pourcentage atomique d'oxygène présent dans les fonctions hydroxyles de surface par rapport au pourcentage atomique d'oxygène présent dans les fonctions oxyde de surface $\%O(OH)_f / \%O(M-O)_i$ supérieur à 20%.
- [Revendication 2] Electrolyte solide hybride selon la revendication 1 tel que la céramique est pré-traitée par traitement thermique.
- [Revendication 3] Electrolyte solide hybride selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 tel que la céramique est pré-traitée par l'action d'un solvant hydrophile et polaire.
- [Revendication 4] Electrolyte solide hybride selon la revendication 3 tel que ledit solvant est choisi parmi l'acétonitrile (ACN), le diméthylformamide (DMF), le carbonate de diméthyle (DMC), le méthanol, l'isopropanol, le diméthylsulfoxyde (DMSO), le cyclohexane et le sulfolane.
- [Revendication 5] Electrolyte solide hybride selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que la céramique de type oxyde est choisie parmi les céramiques des familles Nasicon, Lisicon, Garnet, Perovskite.
- [Revendication 6] Electrolyte solide hybride selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que la céramique de type oxyde est choisie parmi la céramique $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$ (LiCGC), les céramiques comprenant Li, Al, Ti, P, et éventuellement d'autres éléments de substitution tels que Ge, Zr (LATP), les céramiques à base de Li, Al, Ge et P (LAGP), les céramiques à base de Li, La et O (LLZO), les céramiques comprenant Li, La, Ti et O (LLTO).

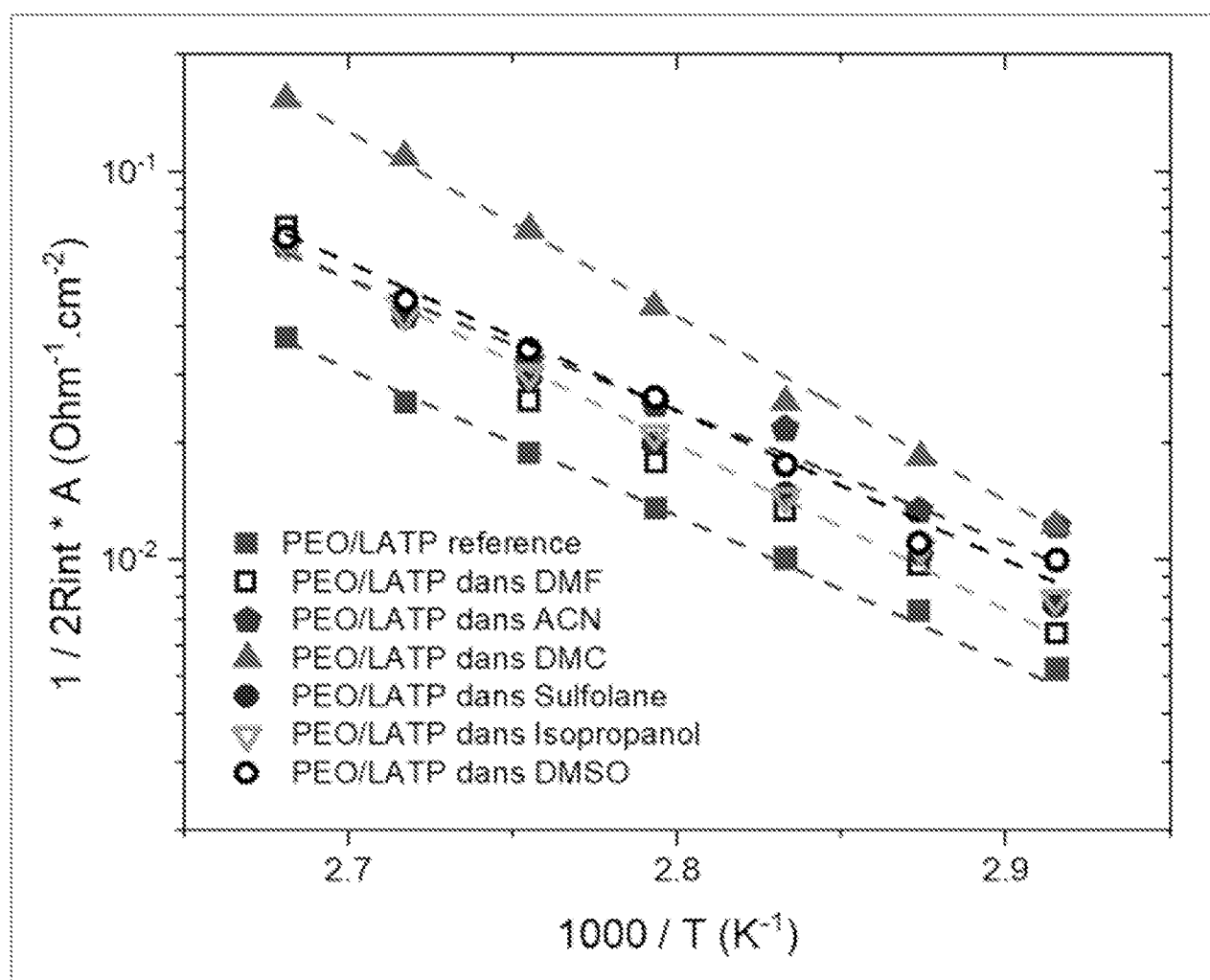
- ., . . .
- [Revendication 7] Electrolyte solide hybride selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que le polymère ionique est choisi parmi le polyethylene oxide (PEO), les (co)polymères à base d'éther, de carbonate, de nitrile, d'acétate, d'imine, ou de lactone.
- [Revendication 8] Electrolyte solide hybride selon l'une quelconque des revendications précédentes tel qu'il contient en outre un sel de métal.
- [Revendication 9] Electrolyte solide hybride selon la revendication 8 tel que le sel de métal est un sel de lithium, tel que LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), LiFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide), LiNO₃(nitrate de lithium), LiBOB (Lithium bis(oxalato)borate), LiDFOB (difluoro(oxalato)borate de lithium), LiPF₆(Hexafluorophosphate de lithium), LiBF₄(tetrafluoroborate de lithium), LiCF₃SO₃ (triflate de lithium, LiTf), LiClO₄ (lithium perchlorate) ou un mélange de sels.
- [Revendication 10] Procédé de préparation d'un électrolyte solide hybride selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comprenant les étapes de :
- Pré-traitement dessicant d'une céramique de type oxyde présentant un pourcentage atomique d'oxygène dans les fonctions hydroxyle %O(OH)_i, de façon à obtenir une céramique pré-traitée présentant un pourcentage atomique d'oxygène présent dans les fonctions hydroxyles de surface %O(OH)_f, lesdits pourcentages étant mesurés par XPS, et tel que le rapport %O(OH)_f/ %O(OH)_i est compris entre 20 et 60%, et
 - Mise en contact de la céramique ainsi pré-traitée avec un polymère conducteur ionique.
- [Revendication 11] Procédé selon la revendication 10 tel que le traitement dessicant comprend le traitement thermique de la céramique à température comprise entre 100 et 700°C, préférentiellement entre 200 et 400°C.
- [Revendication 12] Procédé selon la revendication 10 ou 11 tel que le pré-traitement dessicant comprend l'immersion de la céramique dans un solvant hydrophile et polaire.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 comprenant l'étape préalable de préparation du polymère par voie sèche et/ou solvant.

- [Revendication 14] Procédé pour améliorer la résistance interfaciale d'un électrolyte solide hybride céramique/polymère tel que la céramique est de type oxyde et tel que le polymère est conducteur ionique, ledit procédé comprenant :
- le traitement dessicant préalable de ladite céramique de type oxyde présentant un pourcentage atomique d'oxygène dans les fonctions hydroxyle $\%O(OH)_i$, de façon à obtenir une céramique pré-traitée présentant un pourcentage atomique d'oxygène présent dans les fonctions hydroxyles de surface $\%O(OH)_f$, lesdits pourcentages étant mesurés par XPS, et tel que le rapport $\%O(OH)_f/\%O(OH)_i$ est compris entre 20 et 60%, et
- le mélange de la céramique ainsi pré-traitée avec le polymère conducteur ionique.
- [Revendication 15] Élément électrochimique comprenant un électrolyte solide hybride selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

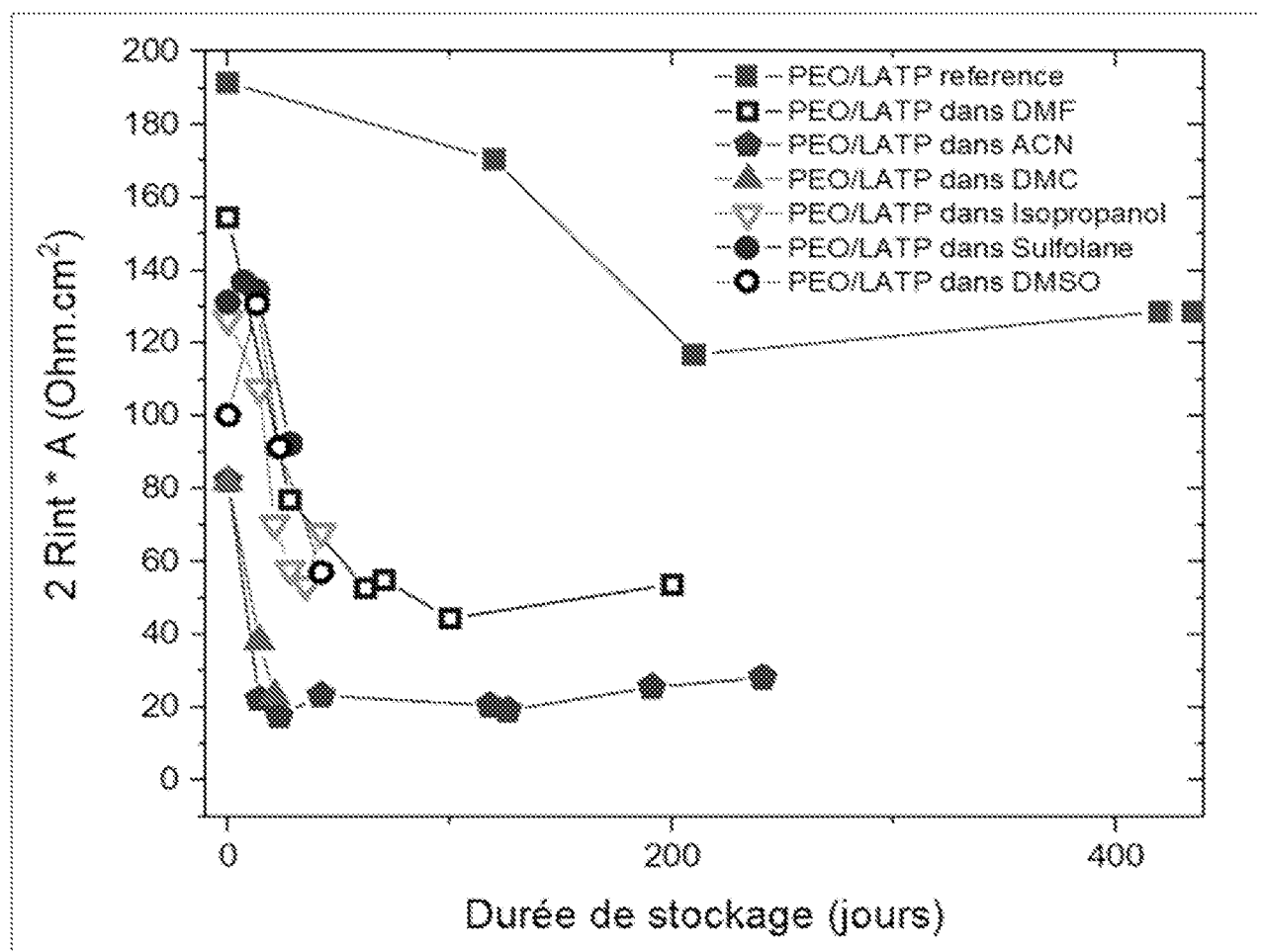
[Fig. 1]



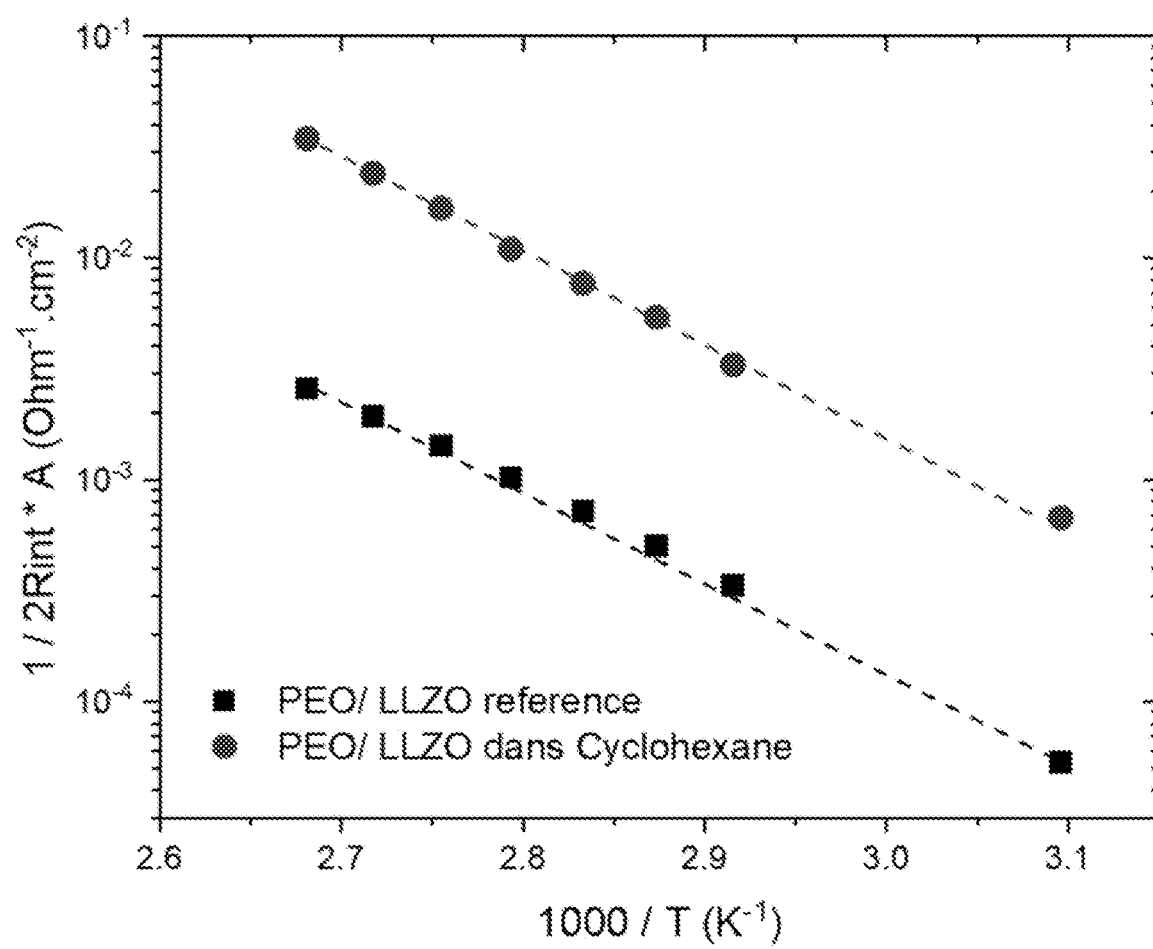
[Fig. 2]



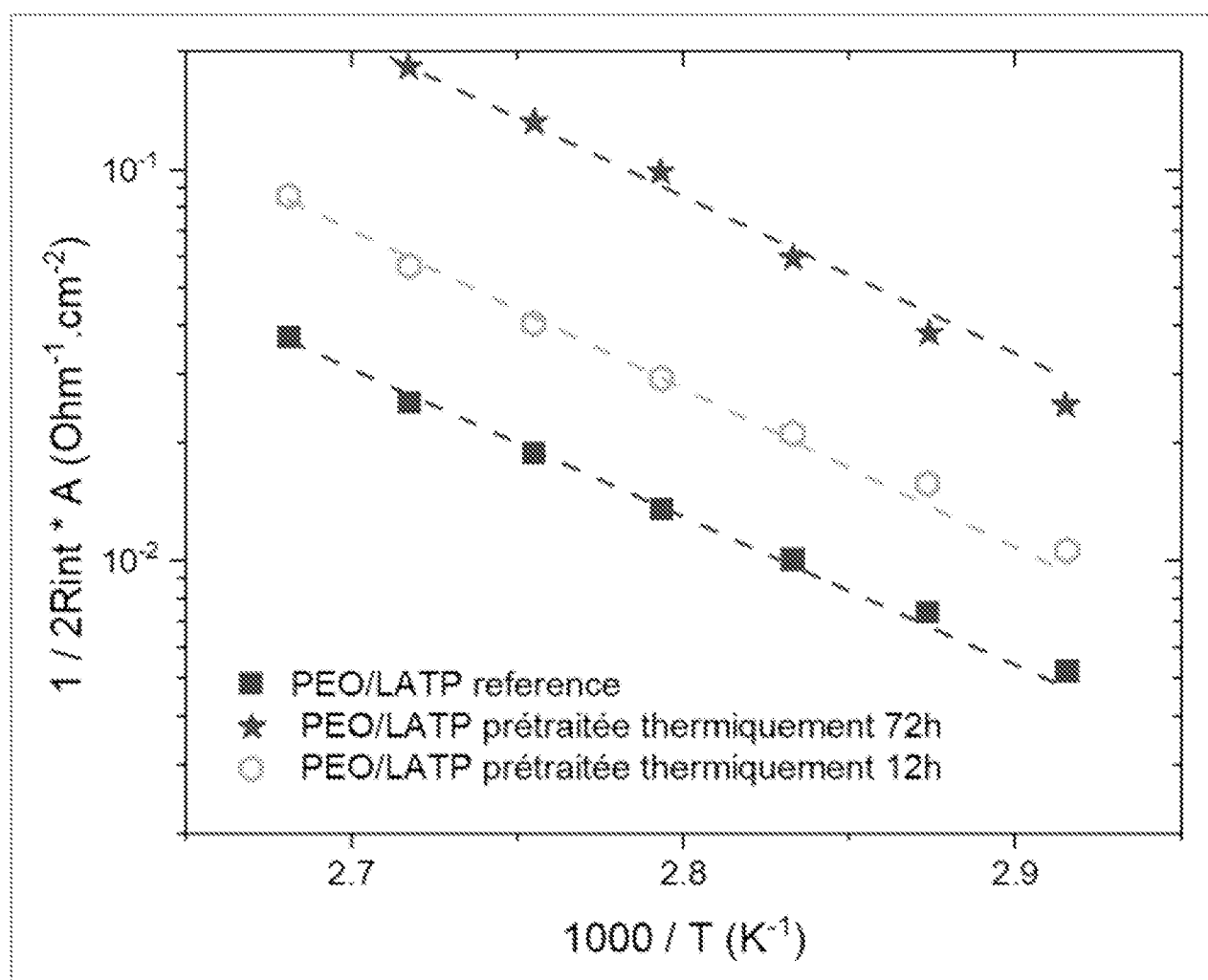
[Fig. 3]



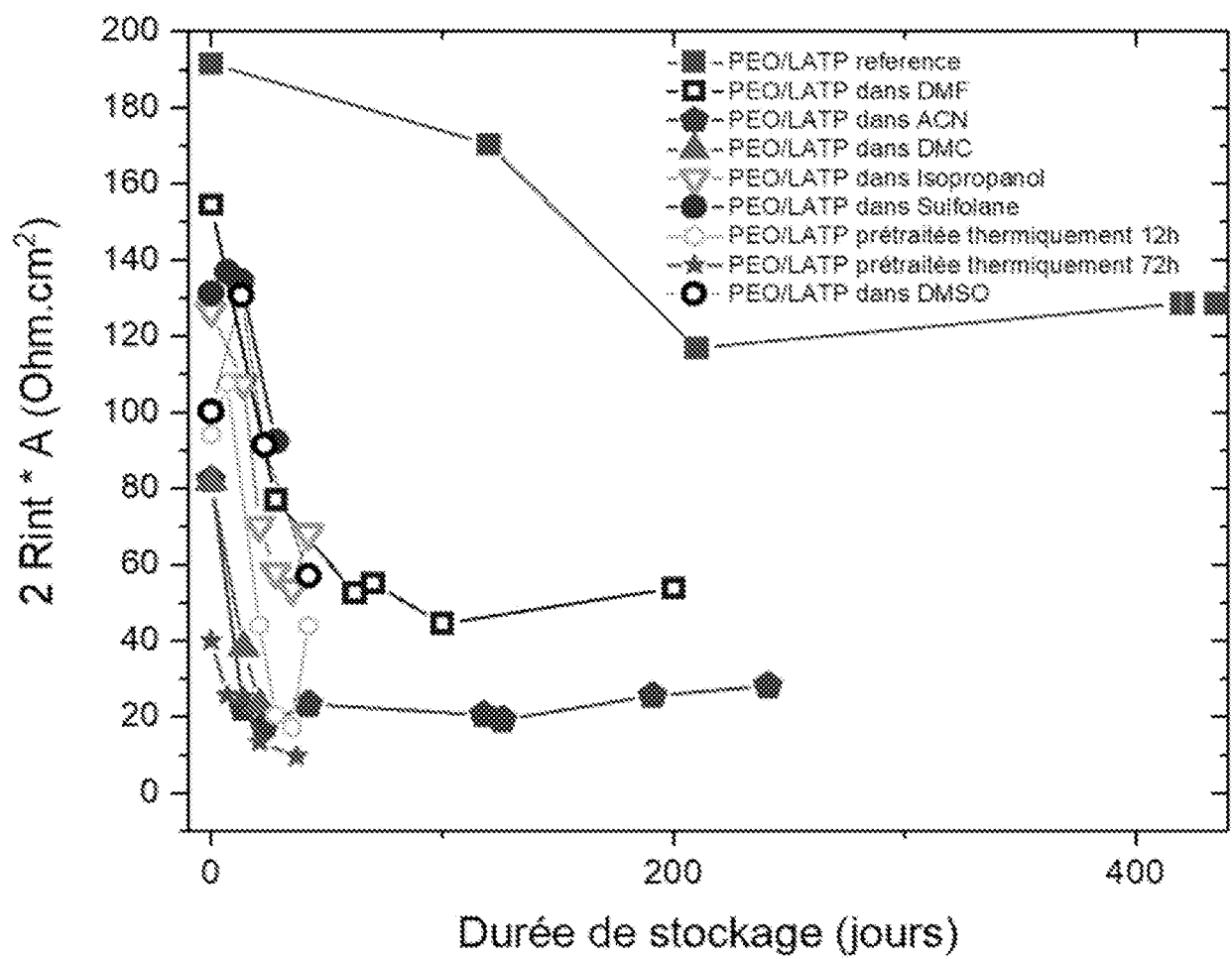
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

US 2020/112050 A1 (UNIV. MARYLAND COLLEGE PARK) 9 avril 2020 (2020-04-09)

CN 112 290 082 A (GUIZHOU MEILING POWER SUPPLY CO., LTD.)
29 janvier 2021 (2021-01-29)

CN 106 785 009 A (UNIV. BEIJING SCIENCE & TECHNOLOGY) 31 mai 2017 (2017-05-31)

CN 113 644 312 A (UNIV. SHANGHAI)
12 novembre 2021 (2021-11-12)

X.C. CHEN ET AL: "Determining and Minimizing Resistance for Ion Transport at the Polymer/Ceramic Electrolyte Interface",
ACS ENERGY LETTERS, [Online]
vol. 4, no. 5, 17 avril 2019 (2019-04-17),
pages 1080-1085, XP055799899,
American Chemical Society
ISSN: 2380-8195, DOI:
10.1021/acsenergylett.9b00495
Extrait de l'Internet:
URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsenergylett.9b00495>

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT