

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 112 431

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

20 07268

⑤① Int Cl⁸ : H 01 M 10/052 (2019.12), H 01 M 10/056

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 09.07.20.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.01.22 Bulletin 22/02.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiée (SAS) — FR.

⑦② Inventeur(s) : IONICA BOUSQUET Costana,
Mihaela, PETIGNY Sylvain et RANIERI Vincent Benoît.

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiée (SAS).

⑦④ Mandataire(s) : CABINET NONY.

⑤④ MEMBRANE EN UN PRODUIT POLYCRISTALLIN DE LLZO.

⑤⑦ PRODUIT POLYCRISTALLIN DE LLZO
SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES
ET D'ETUDES EUROPEEN

L'invention concerne une membrane électrolyte solide
fondue présentant une épaisseur inférieure à 5 mm et des-
tinée à une batterie aux ions lithium, la membrane étant
constituée en un produit polycristallin comportant moins de
3,0% de phase amorphe et constitué, pour plus de 95% de
sa masse, des éléments Li, La, Zr, M et O, M étant un do-
pant choisi dans le groupe formé par Al, P, Sb, Sc, Ti, V, Y,
Nb, Hf, Ta, les lanthanides à l'exception de La, Se, W, Bi, Si,
Ge, Ga, Sn, Cr, Fe, Zn, Na, K, Rb, Cs, Fr, Mg, Ca, Sr, Ba et
leurs mélanges, les teneurs desdits éléments, mesurées
après une opération de décarbonatation sans perte de li-
thium, étant définies par la formule $\text{Li}_{1-a-b-c-d}\text{La}_b\text{Zr}_c\text{M}_d\text{O}_{12}$, dans
laquelle les indices atomiques sont tels que:- 2,500

$\xi_{\alpha 3}$ a $\xi_{\alpha 3}$ 8,500, et- 1,000 $\xi_{\alpha 3}$ b $\xi_{\alpha 3}$ 3,500, et-
0,600 $\xi_{\alpha 3}$ c $\xi_{\alpha 3}$ 2,000, et- 0 < d $\xi_{\alpha 3}$ 2,000.

Pas de figure d'abrégé

FR 3 112 431 - A1



Description

Titre de l'invention : MEMBRANE EN UN PRODUIT POLY-CRISTALLIN DE LLZO

Domaine technique

- [0001] L'invention concerne une membrane électrolyte solide en un matériau de LLZO, destinée à une batterie, en particulier une batterie aux ions lithium. L'invention concerne aussi une telle batterie.
- [0002] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle membrane.

Etat de la technique

- [0003] On appelle classiquement « oxyde de lithium, de lanthane et de zirconium », ou « LLZO », des grenats de formule générique $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, l'électroneutralité étant assurée par la teneur en oxygène, la phase de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ étant éventuellement dopée avec un dopant M dans le but d'améliorer la conductivité ionique et/ou l'aptitude au frittage. Le dopant M peut être notamment Al, P, Sb, Sc, Ti, V, Y, Nb, Hf, Ta, les lanthanides à l'exception de La, Se, W, Bi, Si, Ge, Ga, Sn, Cr, Fe, Zn, Na, K, Rb, Cs, Fr, Mg, Ca, Sr, Ba ou un mélange de ces éléments.
- [0004] Le LLZO se présente sous deux réseaux cristallographiques :
- [0005] – phase cubique, en général stable au-dessus de 200°C et présentant une conductivité ionique ;
- phase quadratique, stable à température ambiante et présentant une conductivité ionique inférieure à celle de la phase cubique.
- [0006] On connaît une batterie comportant une membrane électrolyte solide en LLZO. Une telle membrane est fabriquée par frittage et présente une forme sensiblement plane, avec une épaisseur sensiblement constante, typiquement d'environ 400 microns. Dans cette application, on cherche une conductivité ionique la plus élevée possible, et donc le plus de phase cubique possible.
- [0007] Cependant, la membrane se dégrade rapidement lorsqu'elle est mise en contact avec de l'air.
- [0008] Pour être conservée, la membrane peut être isolée dans un emballage hermétique, sous argon, ce qui augmente les coûts de production.
- [0009] Enfin, classiquement la batterie est au moins en partie assemblée sous air, et la dégradation de la membrane au contact de l'air peut en limiter les performances.
- [0010] Il existe donc un besoin pour une membrane électrolyte solide en LLZO qui se conserve bien lorsqu'elle est laissée en contact avec l'air.
- [0011] Un objet de l'invention est de satisfaire, au moins partiellement, ce besoin.

Résumé de l'invention

- [0012] Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'une membrane électrolyte solide fondue présentant une épaisseur inférieure à 5 mm et destinée à une batterie aux ions lithium, la membrane étant constituée en un produit polycristallin comportant moins de 3,0% de phase amorphe et constitué, pour plus de 95% de sa masse, des éléments Li, La, Zr, M et O, M étant un dopant choisi dans le groupe formé par Al, P, Sb, Sc, Ti, V, Y, Nb, Hf, Ta, les lanthanides à l'exception de La, Se, W, Bi, Si, Ge, Ga, Sn, Cr, Fe, Zn, Na, K, Rb, Cs, Fr, Mg, Ca, Sr, Ba et leurs mélanges,
- [0013] les teneurs desdits éléments, mesurées après une opération de décarbonatation sans perte de lithium, étant définies par la formule $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{M}_d\text{O}_{12}$, dans laquelle les indices atomiques sont tels que :
- $$2,500 \leq a \leq 8,500, \text{ et}$$
- $$1,000 \leq b \leq 3,500, \text{ et}$$
- $$0,600 \leq c \leq 2,000, \text{ et}$$
- $$0 < d \leq 2,000.$$
- [0014] Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, la résistance au vieillissement à l'air d'une membrane fondue selon l'invention est nettement supérieure à celle des membranes frittées.
- [0015] Enfin, la fabrication d'un produit polycristallin fondu est une technique bien connue. De manière connue, les conditions de refroidissement sont seulement adaptées pour que la quantité de phase amorphe soit faible. La présence d'une faible quantité de phase amorphe permet de bien contrôler la conductivité ionique. En particulier, cette conductivité ne varie sensiblement pas d'un échantillon à l'autre.
- [0016] De préférence, une membrane selon l'invention comporte encore une, et de préférence plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :
- [0017] – au moins une des grandes faces de la membrane présente une rugosité R_a inférieure à 500 nm ;
- la quantité massique totale des phases LLZO cubique et LLZO quadratique est supérieure à 80,0%, en pourcentages massiques sur la base de la masse des phases cristallisées, « LLZO » désignant un oxyde de lithium, de lanthane et de zirconium de formule générique $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$;
- la quantité massique totale des phases LLZO cubique et LLZO quadratique est supérieure à 90,0%, de préférence supérieure à 99,0%, en pourcentages massiques sur la base de la masse des phases cristallisées ;
- la phase LLZO cubique représente plus de 35% de l'ensemble des phases LLZO cubique et LLZO quadratique, en pourcentages massiques ;
- dans la formule $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{M}_d\text{O}_{12}$,
 a est supérieur à 2,800 et inférieur à 8,300 ; et/ou
 b est supérieur à 1,100 et inférieur à 3,300 ; et/ou

- c est supérieur à 0,600 et inférieur à 1,900 ; et/ou
 - d est supérieur à 0,010 et inférieur à 1,900 ;
- de préférence
 - a est supérieur à 4,500 et inférieur à 8,000 ; et/ou
 - b est supérieur à 2,000 et inférieur à 3,100 ; et/ou
 - c est supérieur à 1,000 et inférieur à 1,900 ; et/ou
 - d est supérieur à 0,100 et inférieur à 1,000 ;
- de préférence
 - a est supérieur à 6,000 et inférieur à 7,000 ; et/ou
 - b est supérieur à 2,500 et inférieur à 2,900 ; et/ou
 - c est supérieur à 1,400 ; et/ou
 - d est supérieur à 0,200 et inférieur à 0,400 ;
- les phases cristallisées ne contenant pas de lithium représentent, au total, moins de 3% de la masse des phases cristallisées ;
- le produit polycristallin comporte moins de 1,0% de phase amorphe et/ou présente une masse volumique squelettique relative supérieure à 90% ;
- le produit polycristallin présente une microstructure composée pour plus de 90% en nombre de grains présentant un facteur d'allongement supérieur à 2,5, dits « grains allongés » ;
- lesdits grains allongés sont sensiblement parallèles les uns aux autres ;
- de préférence
 - M comprend l'élément Y, l'indice atomique en élément Y est supérieur à 0,005 et inférieur à 0,300, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que l'élément Y est inférieure à 0,300 ; ou
 - M comprend l'élément Ce, et l'indice atomique en ledit élément Ce est inférieur à 0,300 ; ou
 - M comprend les éléments Ti et/ou Fe, et la somme des indices atomiques en Ti et Fe est inférieure à 0,800 ; ou
 - M comprend l'élément Al, l'indice atomique en élément Al est supérieur à 0,005 et inférieur à 1,300, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que l'aluminium est inférieure à 0,300 ; ou
 - M comprend les éléments Ta et/ou Nb et/ou V, la somme des indices atomiques en éléments Ta, Nb et V est supérieure à 0,010 et inférieure à 1,000, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments Ta, Nb et V est inférieure à 0,300 ; ou
 - M comprend l'élément Ta et l'indice atomique en élément Ta est supérieur à 0,050 et inférieur à 0,900, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que l'élément Ta est inférieure à 0,300 ; ou

M comprend les éléments Sr et/ou Ba et/ou Ca et/ou Mg, la somme des indices atomiques en éléments Sr, Ba, Ca et Mg est supérieure à 0,005, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments Sr, Ba, Ca et Mg est inférieure à 0,300 ; ou

M comprend les éléments Na et/ou K, la somme des indices atomiques en éléments Na et K est supérieure à 0,005, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments Na et K est inférieure à 0,300 ;

– de préférence encore

M comprend l'élément Y, l'indice atomique en élément Y est supérieur à 0,005 et inférieur à 0,200, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que l'élément Y est inférieure à 0,100 ; ou

M comprend l'élément Ce, et l'indice atomique en ledit élément Ce est inférieur à 0,200 ; ou

M comprend les éléments Ti et/ou Fe, et la somme des indices atomiques en Ti et Fe est inférieure à 0,600 ; ou

M comprend l'élément Al, l'indice atomique en élément Al est supérieur à 0,150 et inférieur à 0,700, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que l'aluminium est inférieure à 0,100 ; ou

M comprend les éléments Ta et/ou Nb et/ou V, la somme des indices atomiques en éléments Ta, Nb et V est supérieure à 0,300 et inférieure à 0,700, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments Ta, Nb et V est inférieure à 0,100 ; ou

M comprend les éléments Sr et/ou Ba et/ou Ca et/ou Mg, la somme des indices atomiques en éléments Sr, Ba, Ca et Mg est supérieure à 0,100, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments Sr, Ba, Ca et Mg est inférieure à 0,100 ; ou

M comprend les éléments Na et/ou K, la somme des indices atomiques en éléments Na et K est supérieure à 0,100, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments Na et K est inférieure à 0,100.

[0018] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une membrane selon l'invention, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

a) mélange de matières premières de manière à former une charge de départ adaptée pour obtenir, à l'issue de l'étape c), un dit produit polycristallin,

b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une masse liquide,

c) refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite masse liquide, le refroidissement étant de préférence effectué à une vitesse supérieure à 200°C/s,

d) polissage du produit polycristallin obtenu à l'issue de l'étape c) de manière obtenir une membrane fondue selon l'invention.

- [0019] De préférence, l'étape c) comporte les étapes suivantes :
 c1'') coulage de la masse liquide, sous la forme d'un jet, entre deux rouleaux ;
 c2'') solidification par refroidissement de la masse liquide coulée au contact des rouleaux jusqu'à obtention d'un bloc de produit polycristallin au moins en partie solidifié.
- [0020] L'invention concerne enfin une batterie aux ions lithium comportant une membrane fondue selon l'invention, de préférence fabriquée selon un procédé selon l'invention, disposée entre une anode et une cathode de ladite batterie.

Définitions

- [0021] On appelle "membrane fondue " une membrane en un matériau directement obtenu par fusion d'une charge de départ, sous la forme d'une masse liquide, puis solidification de ladite masse liquide. Par « directement obtenu », on entend que le matériau est obtenu immédiatement après ladite solidification. Un tel procédé est notamment différent d'une synthèse en sels fondus. De préférence, la fusion est à plus de 1200°C.
- [0022] On appelle matériau « polycristallin », un matériau solide constitué d'une multitude de cristallites de taille et d'orientation variées, par opposition à un matériau monocristallin constitué d'un unique cristal. Le caractère polycristallin d'un matériau peut par exemple être mis en évidence à l'aide d'observations réalisées au microscope électronique à balayage permettant de mettre en évidence les joints de grains et/ou par spectrométrie Raman. A défaut de précautions particulières, un produit fondu est polycristallin.
- [0023] La « masse volumique squelettique relative » d'un produit correspond au rapport égal à la masse volumique squelettique dudit produit divisée par la masse volumique absolue dudit produit, exprimée en pourcentage.
- [0024] Par « masse volumique squelettique » d'un produit, on entend le rapport égal à la masse dudit produit divisée par le volume squelettique qu'il occupe. Le volume squelettique du produit correspond à la somme des volumes de la matière et des pores fermés, ledit volume squelettique étant déterminé sur une membrane ou une plaque par pycnométrie à hélium.
- [0025] Par « masse volumique absolue » d'un produit, on entend le rapport égal à la masse de matière sèche dudit produit après un broyage à une finesse telle qu'il ne demeure sensiblement aucune porosité fermée, divisée par le volume de ladite masse de matière sèche après broyage, ledit volume pouvant être déterminé par pycnométrie à hélium.
- [0026] Une opération de « décarbonatation sans perte de lithium » est une opération classique au cours de laquelle un matériau est chauffé de manière à en éliminer les carbonates sans en extraire de lithium. Par exemple, le matériau peut être chauffé dans les conditions décrites dans les exemples.
- [0027] On appelle « lanthanides » les éléments du tableau périodique du numéro atomique

58 (cérium) jusqu'au numéro atomique 71 (lutécium).

[0028] Par « précurseur » d'un composé ou d'un élément, on entend un constituant apte à fournir ledit composé ou élément, respectivement, lors de la mise en œuvre d'un procédé de fabrication selon l'invention.

[0029] Sauf indication contraire, et notamment dans la formule $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{M}_d\text{O}_{12}$ dans laquelle les indices a , b , c , d et 12 sont des indices atomiques, toutes les teneurs des constituants selon l'invention sont des pourcentages massiques exprimés sur la base du produit.

[0030] « Contenant », « comprenant » ou « comportant », doivent être interprétés de manière large, sauf indication contraire.

Description détaillée

[0031] Membrane

[0032] Une membrane électrolyte solide selon l'invention est destinée à une batterie aux ions lithium. Ses dimensions sont adaptées à cet effet.

[0033] Classiquement, une telle membrane présente la forme générale d'une plaque fine, d'épaisseur sensiblement constante, et dont au moins une des deux faces (ou « grandes faces »), de préférence les deux faces, sont polies.

[0034] L'épaisseur de la membrane est inférieure à 5 mm, de préférence inférieure à 4 mm, de préférence inférieure à 3 mm, de préférence inférieure à 2 mm, de préférence inférieure à 1 mm, de préférence inférieure à 800 μm , de préférence inférieure à 600 μm , de préférence inférieure à 400 μm , et/ou de préférence supérieure à 40 μm , de préférence supérieure à 50 μm , de préférence supérieure à 100 μm , de préférence supérieure à 150 μm .

[0035] Dans un mode de réalisation, l'épaisseur de la membrane est supérieure à 600 μm , de préférence supérieure à 800 μm , voire supérieure à 1 mm.

[0036] La longueur et la largeur sont adaptées à la batterie. Typiquement, la longueur et/ou la largeur sont supérieures à 1 mm, de préférence supérieure à 2 mm, de préférence supérieure à 5 mm, voire supérieure à 10 mm, et/ou de préférence inférieure à 300 mm, voire inférieure à 200 mm, voire inférieure à 100 mm.

[0037] La membrane peut en particulier présenter la forme d'une plaque rectangulaire ou d'un disque.

[0038] La rugosité R_a d'au moins une des grandes faces de la membrane, de préférence des deux grandes faces de la membrane, mesurée selon la norme ISO 4287:1997, est typiquement inférieure à 500 nm, de préférence inférieure à 400 nm, de préférence inférieure à 300 nm, de préférence inférieure à 200 nm, de préférence inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 50 nm, de préférence inférieure à 40 nm, voire inférieure à 30 nm.

- [0039] Jusqu'à la présente invention, les membranes en LLZO étaient en un matériau fritté. Une membrane selon l'invention est « fondue ». La membrane n'est donc pas un agglomérat de particules, mais le résultat de la mise en forme d'un bloc obtenu par refroidissement d'une masse liquide. La microstructure du produit polycristallin qui constitue une membrane selon l'invention est donc spécifique.
- [0040] Microstructure
- [0041] Le pourcentage de phase amorphe du produit polycristallin est particulièrement faible et ne peut être précisément déterminé avec les méthodes conventionnelles comme la diffraction X. De préférence, pour évaluer une teneur en phase amorphe peu élevée, on évalue un pourcentage surfacique, qui peut être mesuré comme décrit dans les exemples.
- [0042] De préférence, la teneur en phase amorphe, exprimée en pourcentages surfaciques, est inférieure à 3,0%, inférieure à 2,5%, de préférence inférieure à 2,0%, de préférence inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1,0%, voire inférieure à 0,5%, voire sensiblement nulle.
- [0043] Avantagusement, une faible teneur en phase amorphe limite les variations de conductivité ionique d'un échantillon à l'autre du produit polycristallin.
- [0044] De préférence, la quantité massique totale des oxydes contenant du lithium, des phases hydroxydes contenant du lithium, et des phases carbonates contenant du lithium est supérieure à 95,0%, de préférence supérieure à 96,0%, de préférence supérieure à 97,0%, de préférence supérieure à 98,0%, de préférence supérieure à 99,0%.
- [0045] Autrement dit, la quantité massique totale des phases qui ne sont pas des oxydes, hydroxydes ou carbonates comportant du lithium est de préférence inférieure 5%, de préférence inférieure 4%, de préférence inférieure 3%, de préférence inférieure 2%, de de préférence inférieure à 1%, en pourcentages massiques sur la base des phases cristallisées.
- [0046] De préférence, la quantité massique totale des phases LLZO cubique et LLZO quadratique est supérieure à 80,0%, de préférence supérieure à 90,0%, de préférence supérieure à 92,0%, de préférence supérieure à 94,0%, de préférence supérieure à 95,0%, de préférence supérieure à 96,0%, de préférence supérieure à 97,0%, de préférence supérieure à 98,0%, de préférence supérieure à 99,0%, voire supérieure à 99,5%, en pourcentages massiques sur la base de la masse des phases cristallisées.
- [0047] De préférence, la phase LLZO cubique représente plus de 35%, de préférence plus de 40%, de préférence plus de 45%, de préférence plus de 50%, de préférence plus de 60%, de préférence plus de 70%, de préférence plus de 80%, de préférence plus de 90%, de préférence plus de 95% de l'ensemble des phases LLZO cubique et LLZO quadratique, en pourcentages massiques.
- [0048] De préférence encore, les phases oxydes contenant du lithium autres que les phases

LLZO, les phases hydroxydes contenant du lithium, et les phases carbonates contenant du lithium représentent ensemble plus de 95% des phases cristallisées contenant du lithium autres que les phases LLZO.

- [0049] Les phases oxydes contenant du lithium autres que les phases LLZO, les phases hydroxydes contenant du lithium, et les phases carbonates contenant du lithium sont de préférence choisies parmi Li_2O , LiOH , Li_2CO_3 et leurs mélanges, de préférence Li_2CO_3 .
- [0050] Les phases cristallisées ne contenant pas de lithium représentent de préférence, au total, moins de 5%, de préférence moins de 3%, de préférence moins de 2%, de préférence moins de 1%, en pourcentages massiques sur la base des phases cristallisées.
- [0051] La teneur et la nature du LLZO obtenu dépendent notamment de la composition de la charge de départ. Plus la composition chimique de la charge de départ est proche de celle du LLZO souhaité, plus la quantité dudit LLZO dans le produit polycristallin est importante.
- [0052] Dans un mode de réalisation, le produit polycristallin présente une microstructure composée pour plus de 90% en nombre de grains présentant un facteur d'allongement inférieur à 1,6, de préférence inférieur à 1,4, de préférence inférieur à 1,25, voire inférieur à 1,20, le facteur d'allongement étant égal au rapport de la plus grande dimension du grain sur la plus petite dimension dudit grain, mesurée perpendiculairement à la plus grande dimension du grain, sur une vue en coupe du produit polycristallin. Lorsque les grains du produit présentent une orientation privilégiée, la coupe est effectuée parallèlement à ladite direction privilégiée. En particulier, lorsque la masse liquide de matière en fusion a été refroidie par contact avec une plaque froide, la coupe doit être effectuée perpendiculairement à ladite plaque. L'orientation privilégiée des grains est la direction de la longueur de la majorité des grains.
- [0053] De préférence, le produit polycristallin présente une taille moyenne des grains supérieure à 10 μm , de préférence supérieure à 20 μm , de préférence supérieure à 30 μm , de préférence supérieure à 40 μm , de préférence supérieure à 50 μm , voire supérieure à 60 μm , voire supérieure à 70 μm , et/ou de préférence inférieure à 500 μm , de préférence inférieure à 450 μm , de préférence inférieure à 400 μm , de préférence inférieure à 350 μm , de préférence inférieure à 300 μm , voire inférieure à 250 μm , ladite taille moyenne étant mesurée par une méthode de « *Mean Linear Intercept* ». Une méthode de mesure de ce type est décrite dans la norme ASTM E1382.
- [0054] Dans un mode de réalisation, le produit polycristallin présente une microstructure composée pour plus de 10%, voire pour plus de 20%, voire pour plus de 30%, voire pour plus de 40%, voire pour plus de 50%, voire pour plus de 60%, voire pour plus de 70%, voire pour plus de 80%, voire pour plus de 90%, voire pour plus de 95%, voire

pour plus de 99% en nombre, de grains allongés, de préférence présentant un facteur d'allongement supérieur à 3, voire supérieur à 4, voire supérieur à 5.

[0055] Composition

[0056] De préférence, dans la formule $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{M}_d\text{O}_{12}$,

- [0057] – a est supérieur à 2,800, de préférence supérieur à 3,000, de préférence supérieur à 3,500, de préférence supérieur à 4,000, de préférence supérieur à 4,500, de préférence supérieur à 4,800, de préférence supérieur à 5,000, voire supérieur à 5,500, voire supérieur à 6,000, et/ou inférieur à 8,300, de préférence inférieur à 8,000, de préférence inférieur à 7,500, de préférence inférieur à 7,000 ; et/ou
- b est supérieur à 1,100, de préférence supérieur à 1,200, de préférence supérieur à 1,300, voire supérieur à 1,500, voire supérieur à 1,800, voire supérieur à 2,000, voire supérieur à 2,200, voire supérieur à 2,400, voire supérieur à 2,500, et/ou inférieur à 3,300, de préférence inférieur à 3,100, de préférence inférieur à 3,000, de préférence inférieur à 2,900 ; et/ou
- c est supérieur à 0,600, de préférence supérieur à 0,700, de préférence supérieur à 0,800, voire supérieur à 0,900, voire supérieur à 1,000, voire supérieur à 1,200, voire supérieur à 1,400 et/ou inférieur à 1,900 ; et/ou
- d est supérieur à 0,010, de préférence supérieur à 0,050, voire supérieur à 0,100, voire supérieur à 0,200, et/ou inférieur à 1,900, de préférence inférieur à 1,800, de préférence inférieur à 1,700, de préférence inférieur à 1,500, de préférence inférieur à 1,300, de préférence inférieur à 1,200, de préférence inférieur à 1,100, de préférence inférieur à 1,000, de préférence inférieur à 0,900, de préférence inférieur à 0,800, de préférence inférieur à 0,700, de préférence inférieur à 0,600, voire inférieur à 0,500, voire inférieur à 0,400.

[0058] De préférence, la composition du produit polycristallin respecte plusieurs des conditions préférées ci-dessus relatives aux indices atomiques a , b , c et d .

[0059] M peut être introduit dans la charge de départ à fondre à titre de traces dans une matière première. L'indice atomique d tient compte de ces ajouts.

[0060] M est de préférence choisi dans le groupe formé par Al, Sb, V, Y, Nb, Hf, Ta, Ce, Si, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba et leurs mélanges, de préférence dans le groupe formé par Al, V, Y, Nb, Hf, Ta, Si, Na, Mg, Ca, Sr et leurs mélanges.

[0061] Dans un mode de réalisation particulier, M comprend l'élément Y, l'indice atomique en ledit élément Y étant inférieur à 0,300, de préférence inférieur à 0,200 et supérieur à 0,005, de préférence supérieur à 0,010.

[0062] Dans un mode de réalisation particulier, M comprend l'élément Ce, l'indice atomique en ledit élément Ce étant inférieur à 0,800, de préférence inférieur à 0,600, de préférence inférieur à 0,400, de préférence inférieur à 0,300, voire inférieur à 0,200 et/

ou supérieur à 0,005, de préférence supérieur à 0,010, voire supérieur à 0,050, voire supérieur à 0,100.

- [0063] Dans un mode de réalisation particulier, M comprend Ti et/ou Fe, la somme des indices atomiques en Ti et/ou Fe étant inférieure à 0,800, de préférence inférieure à 0,700, de préférence inférieure à 0,600 et/ou supérieure à 0,005, de préférence supérieure à 0,010, voire supérieure à 0,050, voire supérieure à 0,100, voire supérieure à 0,200, voire supérieure à 0,300.
- [0064] Dans un mode de réalisation particulier, le produit polycristallin est tel que :
- [0065] – l'indice atomique en élément Al est supérieur à 0,005, de préférence supérieur à 0,010, de préférence supérieur à 0,050, de préférence supérieur à 0,100, de préférence supérieur à 0,150, et/ou, de préférence inférieur à 1,300, de préférence inférieur à 1,200, de préférence inférieur à 1,100, de préférence inférieur à 1,000, de préférence inférieur à 0,900, de préférence inférieur à 0,800, de préférence inférieur à 0,700, de préférence inférieur à 0,600, et
- la somme des indices atomiques en éléments M autres que l'aluminium est inférieure à 0,300, de préférence inférieure à 0,200, de préférence inférieure à 0,100.
- [0066] Dans un mode de réalisation particulier, le produit polycristallin est tel que :
- [0067] – la somme des indices atomiques en éléments tantale, niobium et vanadium est supérieure à 0,010, de préférence supérieure à 0,050, voire supérieure à 0,100, voire supérieure à 0,200, voire supérieure à 0,300 et/ou, de préférence, inférieure à 1,000, de préférence inférieure à 0,900, de préférence inférieure à 0,800, de préférence inférieure à 0,700, et
- la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments tantale, niobium et vanadium est inférieure à 0,300, de préférence inférieure à 0,200, de préférence inférieure à 0,100.
- [0068] Dans un mode de réalisation particulier préféré, le produit polycristallin est tel que :
- [0069] – l'indice atomique en élément tantale est supérieur à 0,010, de préférence supérieur à 0,050, voire supérieur à 0,100, voire supérieur à 0,200, voire supérieur à 0,300 et/ou, de préférence, inférieur à 1,000, de préférence inférieur à 0,900, de préférence inférieur à 0,800, de préférence inférieur à 0,700, et
- la somme des indices atomiques en éléments M autres que l'élément tantale est inférieure à 0,300, de préférence inférieure à 0,200, de préférence inférieure à 0,100.
- [0070] Dans un mode de réalisation particulier, le produit polycristallin est tel que :
- [0071] – l'indice atomique en élément yttrium est supérieur à 0,005, de préférence supérieur à 0,010 et/ou, de préférence inférieur à 0,300, de préférence

- inférieur à 0,200, et
- la somme des indices atomiques en éléments M autres que l'élément yttrium est inférieure à 0,300, de préférence inférieure à 0,200, de préférence inférieure à 0,100.
- [0072] Dans un mode de réalisation particulier, le produit polycristallin est tel que :
- [0073] – la somme des indices atomiques en éléments strontium, baryum, calcium et magnésium est supérieure à 0,005, de préférence supérieure à 0,010, de préférence supérieure à 0,050, voire supérieure à 0,100 et/ou de préférence inférieure à 1,500, de préférence inférieure à 1,300, de préférence inférieure à 1,000, et
- la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments strontium, baryum, calcium et magnésium est inférieure à 0,300, de préférence inférieure à 0,200, de préférence inférieure à 0,100.
- [0074] Dans un mode de réalisation particulier, le produit polycristallin est tel que :
- [0075] – la somme des indices atomiques en éléments sodium et potassium est supérieure à 0,005, de préférence supérieure à 0,010, de préférence supérieure à 0,050, de préférence supérieure à 0,100 et/ou, de préférence inférieure à 1,500 de préférence inférieure à 1,300, de préférence inférieure à 1,000, et
- la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments sodium et potassium est inférieure à 0,300, de préférence inférieure à 0,200, de préférence inférieure à 0,100.
- [0076] De préférence, la quantité massique en éléments autres que Li, La, Zr, M et O est inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, de préférence inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1,0%, de préférence inférieure à 0,5%. De préférence les éléments autres que Li, La, Zr, M et O sont des constituants inévitables, introduits involontairement et nécessairement avec les matières premières.
- [0077] Propriétés
- [0078] La masse volumique squelettique relative du produit polycristallin est de préférence supérieure à 85%, de préférence supérieure à 88%, de préférence supérieure à 90%, de préférence supérieure à 92%, de préférence supérieure à 94%, de préférence supérieure à 95%, de préférence supérieure à 96%, de préférence supérieure à 97%, de préférence supérieure à 98%, de préférence supérieure à 98,5%, de préférence supérieure à 99%, de préférence supérieure à 99,5%, de préférence supérieure à 99,8%.
- [0079] Avantageusement, la conductivité ionique en est améliorée.
- [0080] Procédé
- [0081] L'invention concerne également un procédé de fabrication comportant les étapes a) à d).
- [0082] Avantageusement, un procédé selon l'invention permet d'obtenir des masses vo-

lumiques relatives élevées. En outre, il évite une étape de mise en forme d'une poudre, puis un frittage.

- [0083] **A l'étape a)**, une charge de départ permettant de fabriquer une membrane selon l'invention est formée à partir de composés de lithium, de lanthane, de zirconium et optionnellement d'élément M, notamment sous forme d'oxydes et/ou de carbonates et/ou d'hydroxydes et/ou d'oxalates et/ou de nitrates, et/ou de précurseurs des éléments lithium, lanthane, zirconium et M. L'ajustement de la composition de la charge de départ peut se faire par addition d'oxydes purs ou de mélanges d'oxydes et/ou de précurseurs, notamment de Li_2O , Li_2CO_3 , LiOH , La_2O_3 , ZrO_2 , un carbonate de lanthane, un hydrate de zirconium, d'oxyde(s) de l'élément M, de carbonate(s) de l'élément M, d'hydroxyde(s) de l'élément M. La mise en œuvre d'oxydes et/ou de carbonates et/ou d'hydroxydes et/ou de nitrates et/ou d'oxalates améliore la disponibilité d'oxygène nécessaire à la formation de phase $\text{Li}_4\text{La}_6\text{Zr}_c\text{M}_d\text{O}_{12}$ et à son électroneutralité, et est donc préférée.
- [0084] De préférence, au moins un, voire tous les éléments lanthane, zirconium et M sont introduits dans la charge de départ sous forme d'oxydes. Dans un mode de réalisation particulier, on utilise des poudres d'oxydes pour apporter les éléments lanthane, zirconium et M, et une poudre de carbonate pour apporter l'élément lithium.
- [0085] De préférence, les composés apportant les éléments lithium, lanthane, zirconium et M sont choisis parmi Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH , La_2O_3 , ZrO_2 , les carbonates de l'élément M, les hydroxydes de l'élément M, et les oxydes de l'élément M.
- [0086] De préférence, les composés apportant les éléments lithium, lanthane, zirconium et M représentent ensemble plus de 90 %, de préférence plus de 99 %, en pourcentages massiques, des constituants de la charge de départ. De préférence, ces composés représentent, ensemble avec les impuretés, 100 % des constituants de la charge de départ.
- [0087] De préférence, aucun composé autre que ceux apportant les éléments lithium, lanthane, zirconium et M, voire aucun composé autre que Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH , La_2O_3 , ZrO_2 , les carbonates de l'élément M, les hydroxydes de l'élément M, et les oxydes de l'élément M n'est introduit volontairement dans la charge de départ. Dans un mode de réalisation, la somme de Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH , La_2O_3 , ZrO_2 , les carbonates de l'élément M, les hydroxydes de l'élément M, et les oxydes de l'élément M représente plus de 99 % en masse de la charge de départ.
- [0088] Les quantités de lithium, de lanthane, de zirconium et d'élément M de la charge de départ se retrouvent pour l'essentiel dans le produit polycristallin fabriqué. Une partie des éléments, comme par exemple le lithium, variable en fonction des conditions de fusion, peut se volatiliser pendant l'étape de fusion. Par ses connaissances générales, ou par de simples essais de routine, l'homme du métier sait comment adapter la quantité de ces éléments dans la charge de départ en fonction de la teneur qu'il

- souhaite retrouver dans les produits fondus et des conditions de fusion mises en œuvre.
- [0089] Les granulométries des poudres utilisées peuvent être celles couramment rencontrées dans les procédés de fusion.
- [0090] Un mélange intime des matières premières peut être effectué dans un mélangeur. Ce mélange est ensuite versé dans un four de fusion.
- [0091] **A l'étape b),** la charge de départ est mise en fusion.
- [0092] Tous les fours connus sont envisageables, comme un four à induction, un four à plasma ou d'autres types de four Héroult, pourvu qu'ils permettent de faire fondre complètement la charge de départ. Une fusion en creuset dans un four de traitement thermique, de préférence dans un four électrique, de préférence dans un environnement oxygéné, par exemple sous air, est également envisageable. L'électrofusion permet avantageusement la fabrication de grandes quantités de produit polycristallin avec des rendements intéressants.
- [0093] On peut par exemple utiliser un four à arc de type Héroult comportant deux électrodes et dont la cuve a un diamètre d'environ 0,8 m et peut contenir environ 180 kg de liquide en fusion.
- [0094] A l'étape b), l'énergie fournie est de préférence supérieure à 1100 kWh/T de charge de départ, de préférence supérieure à 1200 kWh/T. De préférence, l'énergie fournie est comprise entre 1200 kWh/T et 1800 kWh/T, de préférence comprise entre 1300 kWh/T et 1600 kWh/T. La tension est par exemple de 130 Volts et la puissance de 200 kW.
- [0095] Un four par induction peut être également avantageusement mis en œuvre.
- [0096] Après fusion, la charge de départ est sous la forme d'une masse liquide, qui peut éventuellement contenir quelques particules solides, mais en une quantité insuffisante pour qu'elles puissent structurer ladite masse. Par définition, pour conserver sa forme, une masse liquide doit être contenue dans un récipient.
- [0097] L'environnement général de la masse liquide peut être neutre, réducteur ou oxydant, de préférence oxydant, de préférence être de l'air.
- [0098] La température du liquide en fusion, par exemple mesurée à partir du filet dudit liquide en fusion avant l'étape c), est de préférence supérieure à la température de fusion du produit polycristallin, de préférence supérieure à 1200°C, voire supérieure à 1250°C, voire supérieure à 1300°C et de préférence inférieure à 1650°C, de préférence inférieure à 1600°C, de préférence inférieure à 1550°C, de préférence inférieure à 1500°C.
- [0099] **A l'étape c),** la vitesse de refroidissement est de préférence supérieure à 50°C/s, de préférence supérieure à 100°C/s, de préférence supérieure à 200°C/s.
- [0100] Dans un mode de réalisation, la vitesse de refroidissement est supérieure à 200°C/s et, de préférence inférieure à 10 000°C/s, de préférence inférieure à 1 000°C/s, de préférence inférieure à 800°C/s, de préférence inférieure à 600°C/s.

- [0101] Avantageusement, une vitesse de refroidissement élevée permet d'augmenter la quantité massique de phase LLZO cubique, sur la base de la masse des phases cristallisées. Une vitesse de refroidissement élevée permet également, avantageusement, de réduire la quantité de phase amorphe.
- [0102] Une vitesse de refroidissement élevée permet enfin de créer un gradient de température permettant de créer une microstructure présentant une grande quantité de grains allongés, orientés suivant la direction du plus grand gradient de température. En particulier, un refroidissement par contact avec une plaque refroidie permet d'orienter les grains allongés sensiblement perpendiculairement à la plaque.
- [0103] L'anisotropie peut diminuer à mesure que la région considérée est éloignée de la plaque refroidie.
- [0104] Dans un mode de réalisation préféré, l'anisotropie résulte du passage de la masse liquide entre deux rouleaux eux-mêmes refroidis.
- [0105] Dans un mode de réalisation, l'étape c) comporte les étapes suivantes :
- c1') coulage de la masse liquide dans un moule ;
 - c2') solidification par refroidissement de la masse liquide coulée dans le moule jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié ;
 - c3') démoulage du bloc.
- [0106] A l'étape c1'), la masse liquide est coulée dans un moule apte à résister au bain de liquide en fusion. De préférence, on utilise des moules en graphite, en fonte. Des moules sont également décrits dans US 3,993,119. Dans le cas d'un four à induction, la spire est considérée comme constituant un moule. Le coulage s'effectue de préférence sous air.
- [0107] A l'étape c2'), la masse liquide coulée dans le moule est refroidie jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié. L'utilisation d'un moule du type de ceux décrits dans US 3,993,119 permet avantageusement d'obtenir une quantité massique de phase LLZO cubique élevée, sur la base de la masse des phases cristallisées.
- [0108] A l'étape c3'), on démoule le bloc. De préférence, le bloc est démoulé dès qu'il présente une rigidité suffisante pour conserver sensiblement sa forme.
- [0109] De préférence, à l'étape c1') et/ou à l'étape c2') et/ou après l'étape c3'), on met en contact, directement ou indirectement, ladite masse liquide en cours de solidification avec un fluide oxygéné, comportant de préférence plus de 20 % en volume d'oxygène, de préférence un gaz, de préférence de l'air. Cette mise en contact peut être effectuée dès la coulée.
- [0110] Pour faciliter la mise en contact de la masse liquide avec le fluide oxygéné, il est préférable de démouler le bloc le plus rapidement possible, si possible avant solidification complète, et de commencer alors immédiatement la mise en contact avec le fluide oxygéné. La solidification se poursuit donc alors à l'étape c3').

- [0111] De préférence, on maintient le contact avec le fluide oxygéné jusqu'à la solidification complète du bloc.
- [0112] Après solidification complète, on obtient un bloc apte à donner, après l'étape d), une membrane dont l'épaisseur est inférieure à 5 mm, de préférence inférieure à 4 mm, de préférence inférieure à 3 mm, de préférence inférieure à 2 mm, de préférence inférieure à 1 mm, de préférence inférieure à 800 μm , de préférence inférieure à 600 μm , de préférence inférieure à 400 μm , et de préférence supérieure à 40 μm , de préférence supérieure à 50 μm , de préférence supérieure à 100 μm , de préférence supérieure à 150 μm .
- [0113] Dans un mode de réalisation préféré, l'étape c) comporte les étapes suivantes :
 c1'') coulage de la masse liquide, sous la forme d'un jet, entre deux rouleaux, de préférence tous les deux en rotation et/ou refroidis ;
 c2'') solidification par refroidissement de la masse liquide coulée au contact des rouleaux jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié.
- [0114] A l'étape c1''), la masse liquide est coulée sous la forme d'un jet entre deux rouleaux aptes à résister au liquide en fusion, de manière à laminier le jet de liquide en fusion. De préférence les rouleaux sont en acier. De préférence ils sont animés de mouvements de rotation contraires, de manière à laminier le jet de liquide. De préférence lesdits rouleaux sont refroidis, de préférence à l'aide d'une circulation de fluide, de préférence un liquide, de préférence de l'eau, de préférence sans que ledit liquide soit en contact avec le jet de liquide en fusion.
- [0115] A l'étape c2''), le jet de liquide coulé entre les rouleaux est refroidi jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié. L'utilisation d'un tel procédé permet avantageusement d'obtenir, après solidification complète, une plaque présentant une masse volumique squelettique relative importante et d'épaisseur faible, qui, après étape d), permet d'obtenir une membrane adaptée à une batterie aux ions lithium.
- [0116] De préférence, à l'étape c1'') et/ou à l'étape c2''), on met en contact, directement ou indirectement, ladite masse liquide en cours de solidification avec un fluide oxygéné, comportant de préférence plus de 20 % en volume d'oxygène, de préférence un gaz, de préférence de l'air.
- [0117] De préférence, on maintient le contact avec le fluide oxygéné jusqu'à la solidification complète du bloc.
- [0118] Sous l'effet de la fusion, puis du refroidissement, les éléments Li, La, Zr, M et O se combinent sous la forme de phase LLZO cubique, de phase LLZO quadratique, voire d'autres phases contenant du lithium, (et en particulier d'autres phases oxydes contenant du lithium, de phases hydroxydes contenant du lithium, et de phases carbonates contenant du lithium) et/ou de phases ne contenant pas de lithium.
- [0119] **A l'étape d)**, le produit polycristallin obtenu à l'issue de l'étape c) est poli de

manière à réduire sa rugosité.

[0120] On obtient ainsi une membrane fondue selon l'invention.

[0121] De préférence, le polissage est effectué sur au moins une, de préférence chacune des deux grandes faces de la membrane.

[0122] De préférence, après polissage, la rugosité Ra d'au moins une des grandes faces de la membrane, de préférence de chacune des deux grandes faces de la membrane est inférieure à 500 nm, de préférence inférieure à 400 nm, de préférence inférieure à 300 nm, de préférence inférieure à 200 nm, de préférence inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 50 nm, de préférence inférieure à 40 nm, voire inférieure à 30 nm.

[0123] Dans un mode de réalisation, à l'étape d), on réduit l'épaisseur du produit polycristallin obtenu à l'issue de l'étape c), de préférence jusqu'à obtention d'une épaisseur inférieure à 5 mm, de préférence inférieure à 4 mm, de préférence inférieure à 3 mm, de préférence inférieure à 2 mm, de préférence inférieure à 1 mm, de préférence inférieure à 800 µm, de préférence inférieure à 600 µm, de préférence inférieure à 400 µm, et de préférence supérieure à 40 µm, de préférence supérieure à 50 µm, de préférence supérieure à 100 µm, de préférence supérieure à 150 µm.

[0124] La réduction peut résulter totalement ou partiellement de l'opération de polissage.

[0125] Dans un mode de réalisation préféré, l'épaisseur du produit polycristallin est limitée dès la fusion, en particulier lors d'une étape c1'').

[0126] Dans un mode de réalisation, un usinage permet de réduire la longueur et/ou la largeur du produit polycristallin obtenu à l'issue de l'étape c).

[0127] La longueur finale de la membrane obtenue est de préférence supérieure à 1 mm et inférieure à 300 mm, typiquement comprise entre 10 mm et 100 mm. La largeur finale de la membrane est de préférence supérieure à 1 mm et inférieure à 300 mm, typiquement comprise entre 10 mm et 100 mm.

[0128] Dans un mode de réalisation, le produit polycristallin et/ou la membrane sont découpés de manière à ne conserver que des régions présentant une quantité élevée de grains allongés.

[0129] De préférence, immédiatement avant ou après l'étape d), de préférence après l'étape d), la membrane est séchée, de préférence à une température supérieure à 90°C, de préférence supérieure à 100°C, et/ou de préférence inférieure à 200°C, de préférence inférieure à 150°C, le temps de maintien à cette température étant de préférence supérieur à 5 heures, de préférence supérieur à 10 heures, de préférence supérieur à 20 heures, voire supérieur à 50 heures et/ou de préférence inférieur à 200 heures, de préférence inférieur à 100 heures.

Exemples

[0130] Méthodes de caractérisation

[0131] Les méthodes de caractérisation ci-dessous, décrites dans le cadre des exemples, peuvent être également utilisées pour caractériser l'invention de manière plus générale.

[0132] **L'analyse chimique est déterminée à l'aide de la méthode suivante :**

[0133] Avant analyse, les échantillons sont de préférence stockés sous vide ou dans une atmosphère neutre, par exemple sous argon, afin d'éviter une carbonatation.

[0134] Les échantillons à caractériser sont ensuite broyés à sec dans un broyeur RS 100 commercialisé par la société Retsch, équipé d'un bol et d'un galet en carbure de tungstène, de manière à présenter une taille maximale inférieure à 160 μm (c'est-à-dire que plus de 99,5% en masse des particules de la poudre broyée ont une taille inférieure à 160 microns).

[0135] Dans les deux heures qui suivent la fin du broyage, la teneur en carbone de la poudre obtenue est déterminée par analyse instrumentale des gaz (ou « Instrumental gas analysis » en anglais), par exemple sur un analyseur carbone/soufre EMIA-820V de HORIBA Scientific.

[0136] Si la teneur en carbone est inférieure à 0,3%, une mise en solution par une attaque à l'acide chlorhydrique est réalisée et la teneur des différents éléments est déterminée par spectrométrie à plasma à couplage inductif ou ICP-AES.

[0137] Si la teneur en en carbone est supérieure à 0,3%, la poudre est disposée dans un creuset en magnésie. Le creuset est placé dans un four électrique puis monté à 950°C et maintenu à cette température pendant 15 minutes. Après refroidissement, la poudre traitée thermiquement est mise en solution par une attaque à l'acide chlorhydrique et la teneur des différents éléments est déterminée par spectrométrie à plasma à couplage inductif ou ICP-AES.

[0138] **La nature et la quantité de phases cristallisées sont déterminées par la méthode classique suivante :**

[0139] Les échantillons à caractériser sont broyés à sec dans un broyeur RS 100 commercialisé par la société Retsch, équipé d'un bol et d'un galet en carbure de tungstène, de manière à ce qu'ils se présentent sous la forme d'une poudre présentant un refus à 40 μm inférieur à 5% en masse.

[0140] Les acquisitions sont réalisées au moyen d'un appareil du type D8 Endeavor de la société Bruker, sur un domaine angulaire 2θ compris entre 5° et 80°, avec un pas de 0,01°, et un temps de comptage de 0,68 s/pas. L'optique avant comporte une fente primaire de 0,3° et une fente de Soller de 2,5°. L'échantillon est en rotation sur lui-même à une vitesse égale à 15 tr/min, avec utilisation du couteau automatique. L'optique arrière comporte une fente de Soller de 2,5°, un filtre nickel de 0,0125 mm et un détecteur 1D avec une ouverture égale à 4°.

[0141] Les diagrammes de diffraction sont ensuite analysés qualitativement à l'aide du

logiciel EVA et de la base de données ICDD2016.

- [0142] La fiche 182312 de la base de données ICSD permet d'identifier la phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubique et la fiche 246816 de la base de données ICSD permet d'identifier la phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ quadratique.
- [0143] Les phases mises en évidence, notamment les phases LLZO cubique et quadratique, peuvent présenter un léger décalage des pics par rapport aux fiches de données utilisées. En particulier, la phase LLZO quadratique, optionnellement dopée, est en général moins distordue que la phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ quadratique de la fiche de la base de données ICSD, et les pics caractéristiques de ladite phase peuvent être positionnés à des angles de diffraction 2θ plus faibles que ceux indiqués dans la fiche de la base de données ICSD.
- [0144] Lorsque des phases secondaires sont identifiées, ce sont de préférences des phases cristallisées du groupe formé par $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ orthorhombique (fiche ICDD - 01-070-5602), LiLaO_2 orthorhombique (fiche ICDD 00-019-0722), Li_2ZrO_3 monoclinique (fiche ICDD 01-070-8744), Li_2CO_3 monoclinique (fiche ICDD 01-087-0728), La_2O_3 hexagonal (fiche ICDD 01-071-5408), ZrO_2 monoclinique (fiche ICDD 00-37-1484), et leurs mélanges.
- [0145] Une fois les phases présentes mises en évidence, la mesure de la quantité massique des phases LLZO cubique et quadratique ainsi que des autres phases cristallisées est réalisé par affinement Rietveld à l'aide du logiciel HighScore Plus.
- [0146] Avant de commencer l'affinement, il est nécessaire de vérifier que la largeur de la base des pics (« profile base width ») est au moins égale à 20.
- [0147] L'affinement Rietveld doit être réalisé en mode manuel selon la stratégie suivante, le passage d'une étape à la suivante ne s'effectuant qu'après s'être assuré que l'affinement ait convergé :
- [0148] – affinement du signal de fond avec la fonction Chebychev I. Affinement du zéro, des paramètres « flat background » et « $1/x$ » et des 6 premiers coefficients. Tous ces paramètres peuvent être libérés en même temps, puis
- affinement du facteur d'échelle des différentes phases de manière simultanée, puis
- affinement des paramètres de maille et du paramètre de profil W de la phase LLZO cubique et de la phase LLZO quadratique, de manière simultanée, les paramètres de mailles a, b et c de la phase LLZO quadratique étant obligatoirement contraints de manière à ce que la maille reste quadratique pendant l'affinement, puis
- affinement des paramètres de profil U puis V de la phase LLZO cubique ou LLZO quadratique présente en la plus grande quantité, puis
- affinement du paramètre de forme « peak shape 1 » de la phase LLZO

- cubique ou LLZO quadratique uniquement si une seule de ces deux phases est présente, puis
- affinement des paramètres de profil U puis V de la phase LLZO cubique ou LLZO quadratique présente en la plus faible quantité, puis
- affinement des paramètres de maille des autres phases identifiées, de manière simultanée, puis
- affinement du paramètre de profil W des autres phases identifiées, de manière simultanée, puis
- affinement des paramètres de profil U, V et « peak shape 1 » de chacune des autres phases identifiées à l'exception de Li_2CO_3 de structure monoclinique, de manière successive uniquement si un nombre suffisant de réflexions distinctes et bien définies desdites phases est observé.

[0149] **Le pourcentage surfacique de phase amorphe est déterminé par la méthode suivante :**

[0150] Trois échantillons, chacun de dimensions sensiblement égales à 50 mm x 15 mm x 2 mm sont prélevés sans employer d'eau, par exemple à l'aide d'un marteau, dans l'échantillon. Chaque échantillon est ensuite collé dans un porte-échantillon et subit ensuite un polissage, afin d'obtenir un bon état de surface, ledit polissage s'effectuant au minimum avec un papier grade 220 utilisé avec un lubrifiant à base d'alcool, puis à l'aide de suspensions diamantées dans un mélange de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol. La surface obtenue est ensuite nettoyée à l'aide d'isopropanol pur. La surface polie obtenue est la surface qui sera analysée par imagerie Raman.

[0151] Chaque échantillon est ensuite introduit dans un spectromètre Raman DXRxi commercialisé par la société Thermo Scientific. L'acquisition des images et le calcul des aires des différentes phases présentes sont réalisés à l'aide du logiciel fourni par le constructeur.

[0152] Les images sont réalisées dans les conditions suivantes :

- [0153] – longueur d'onde : 532 nm,
- puissance égale à 6 mW au niveau de l'échantillon,
 - réseau de diffraction : 1800 traits,
 - gamme spectrale : 100 à 3000 cm^{-1} ,
 - détecteur : caméra EMCCD ou « Electron Multiplying Charge Coupled Device », de résolution égale à 1600 x 200 pixels, refroidie par effet Peltier grâce à un module thermoélectrique,
 - temps d'exposition : inférieur à 10ms,
 - nombre de passages : 10 au minimum,
 - pas de mesure : 500 nm,
 - objectif utilisé : au moins x50, de préférence x100,

- résolution spatiale : 500 nm avec platine magnétique à déplacement linéaire et codeurs optiques haute précision.
- [0154] Pour chacun des échantillons, deux images de dimensions 0,25 mm², de préférence de dimensions 500 µm x 500 µm sont réalisées. Au total, pour chaque produit, 6 images sont donc réalisées.
- [0155] Chaque image est reconstruite point par point. Chaque point correspond à un spectre Raman. Chaque phase, qu'elle soit cristallisée ou amorphe, possède une signature spectrale unique. La distribution des phases présentes est visualisable en assignant un code couleur à chaque phase, c'est-à-dire à chaque type de spectre obtenu. Les phases cristallisées identifiées en diffraction X sont dans un premier temps identifiées. Puis, dans un deuxième temps, les zones non attribuées sont analysées de manière à déterminer si elles sont constituées de phases cristallisées ou de phases amorphes. A la fin du traitement, l'image obtenue représente la distribution des différentes phases cristallisées et amorphes présentes. Pour chacune des images, la surface de phase amorphe est calculée en pixels, ainsi que la surface totale de l'image.
- [0156] Le pourcentage surfacique de phase amorphe du produit est égal à la somme des surfaces des zones de phases amorphes de chaque image divisée par la somme des surfaces totales des images, exprimé en pourcentage.
- [0157] **La taille moyenne des grains** a été mesurée par la méthode de « *Mean Linear Intercept* ». Une méthode de ce type est décrite dans la norme ASTM E1382. Suivant cette norme, on trace des lignes d'analyse sur des images du produit polycristallin, puis, le long de chaque ligne d'analyse, on mesure les longueurs, dites « intercepts », entre deux joints de grains consécutifs coupant ladite ligne d'analyse.
- [0158] On détermine ensuite la longueur moyenne « l' » des intercepts « I ».
- [0159] Pour les produits des exemples, les intercepts ont été mesurés sur des images, obtenues par microscopie électronique à balayage, d'échantillons de produits polycristallins fondus, lesdites sections ayant préalablement été enrobées dans une résine et polies jusqu'à obtention d'une qualité miroir, ledit polissage s'effectuant au minimum avec un papier grade 220 utilisé avec un lubrifiant à base d'alcool, puis à l'aide de suspensions diamantées dans un mélange de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol, la surface obtenue étant ensuite nettoyée à l'aide d'isopropanol pur. Le grossissement utilisé pour la prise des images est choisi de façon à visualiser environ 40 grains sur une image. 5 images par produit polycristallin ont été réalisées.
- [0160] La taille moyenne « D » des grains d'un produit polycristallin est donnée par la relation : $D = 1,56.l'$. Cette formule est issue de la formule (13) de « Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics » M. I. Mendelson, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 52, No.8, pp443-446.
- [0161] **La rugosité** est mesurée à l'aide d'un rugosimètre Mitutoyo SurfTest SJ-210, modèle

178-560-01D, équipé d'un palpeur 178-296, utilisé avec :

- [0162] – un filtre Gaussien,
- une longueur d'échantillonnage égale à 0,8 mm et une longueur d'évaluation égale à 4 mm lorsque la rugosité Ra est comprise entre 100 nm et 2000 nm,
- une longueur d'échantillonnage égale à 0,25 mm et une longueur d'évaluation égale à 1,25 mm lorsque la rugosité Ra est comprise entre 20 nm et 100 nm.

[0163] **Le vieillissement à l'air** est mesuré de la manière suivante :

[0164] On place dans une boîte en polypropylène fermée, pendant 6 mois, à température ambiante et sans contrôle de l'humidité, une membrane fondue en LLZO selon l'invention et une membrane de référence, en LLZO obtenue par frittage d'une poudre constituée de particules fondues de LLZO.

[0165] On examine ensuite à l'œil nu les membranes pour évaluer leur intégrité physique.

[0166] **Les exemples** suivants sont fournis à des fins illustratives et ne limitent pas l'invention. Les membranes fondues ont été fabriquées de la manière suivante.

[0167] Les matières premières de départ suivantes ont d'abord été mélangées intimement dans un mélangeur :

- [0168] – pour tous les exemples, une poudre comportant plus de 99,4% en masse de carbonate de lithium Li_2CO_3 , dont la taille médiane est égale à 26 μm , et comportant à l'état de traces les éléments Na, Mg et Ca ;
- pour tous les exemples, une poudre comportant plus de 99,4% en masse d'oxyde de lanthane La_2O_3 , dont la taille médiane est inférieure à 10 μm , et comportant à l'état de traces les éléments Y, Fe, Ca, Si et Ti ;
- pour tous les exemples, une poudre de zircone CC10 commercialisée par la Société Européenne des Produits Réfractaires, comportant plus de 98,5 % en masse de ZrO_2 et, à l'état de traces, les éléments Al, Si, Na, Hf, Fe, Ca, Mg et Ti ;
- pour l'exemple 2, une poudre comportant plus de 99,8% en masse de Ta_2O_5 , dont la taille maximale des particules est inférieure à 10 μm , et comportant notamment à l'état de traces les éléments Fe, Al, Si, Ca, Mg et Ti.

[0169] Pour l'exemple 1, les éléments Al et/ou Ca et/ou Fe et/ou Hf et/ou Mg et/ou Na et/ou Si et/ou Ti et/ou Ta et/ou Y résultent de la présence de ces éléments, à l'état de traces, dans les matières premières utilisées.

[0170] Pour chacun des exemples, la charge de départ est définie dans le tableau 1 suivant, en pourcentages massiques :

[0171]

[Tableaux1]

Exemple	Li ₂ CO ₃	La ₂ O ₃	ZrO ₂	Ta ₂ O ₅
1	26	49,2	24,8	-
2	23,6	46	18,8	11,6

[0172] Pour chaque exemple, la charge de départ d'une masse de 25 kg, a été versée dans un four de fusion à arc de type Hérault. Elle a ensuite été mise en fusion avec une tension de 130 Volts et une énergie appliquée sensiblement égale à 1500 kWh/T, afin de fondre tout le mélange de façon complète et homogène.

[0173] Lorsque la fusion a été complète, la masse de liquide en fusion a été coulée sous la forme d'un jet entre deux rouleaux de diamètre égal à 800 mm, en acier refroidis à l'aide d'une circulation d'eau de manière à ce que leur température en surface soit égale à 16°C, animés de mouvements de rotation inverses, à une vitesse égale 5 t/min, et écartés l'un de l'autre d'une distance égale à 2,5 mm, de manière à entraîner et laminier le jet entre lesdits rouleaux. La température du jet de liquide en fusion était comprise entre 1300°C et 1450°C.

[0174] Après passage à travers les rouleaux, des plaques d'épaisseur sensiblement égale à 2 mm sont récupérées.

[0175] Les tableaux 2 et 3 ci-dessous fournissent la composition chimique et la composition cristallographique de ces plaques. Un polissage des plaques tels que décrit ci-dessous ne modifie pas ces résultats.

[0176] Le pourcentage surfacique de phase amorphe dans chacun des exemples a été mesuré inférieur à 3%.

[0177] [Tableaux2]

Li _a La _b Zr _c M _d O ₁₂																
Ex	Li	La	Zr				éléments M									Autres (% massiq ues)
				Al	Sr	C a	Fe	Hf	Mg	N a	Si	Ti	Ta	Y	d	
	a	b	c	Indices atomiques												
1	4, 73 0	2, 00 0	1, 30 0	0, 02 5	0, 00 0	0, 00 8	0, 00 9	0,016	0,005	0, 00 8	0, 02 7	0,0 05	0, 00 0	0,0 02	0, 02 5	< 0,5
2	4, 15 0	1, 78 0	1, 11 0	0, 02 6	0, 00 0	0, 00 4	0, 00 4	0,015	0,002	0, 01 5	0, 01 5	0,0 07	0, 08 5	0,0 02	0, 17 5	< 0,5

[0178] [Tableaux3]

	en pourcentages en masse sur la masse des phases cristallisées				
Ex	Quantité massique de phases LLZO cubique et quadratique (%)	Quantité massique de phase LLZO cubique (%)	quantité massiques des phases autres que les phases oxydes, hydroxydes et carbonates contenant du lithium (%)		
1	99	48,5	1 ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)		
2	100	52	0		

[0179] Sur une plaque de chaque exemple, un polissage est effectué sur chacune des deux grandes faces de manière à obtenir une membrane fondue d'épaisseur égale à 1,5 mm et présentant une rugosité Ra, mesurée sur chacune des deux grandes faces, inférieure à 100 nm.

[0180] Des pastilles frittées de référence ont été fabriquées de la manière suivante.

[0181] 200 g de plaques fondues de chaque exemple sont broyées dans un bol en agate, avec des billes en agate et de l'acétone pur de manière à obtenir une poudre présentant une taille médiane égale à 9 μm . Immédiatement après un séchage dans une étuve à 50°C pendant 30 minutes, ladite poudre subit un émottage à la main.

[0182] Immédiatement après émottage, chaque poudre est ensuite mise en forme par pressage uni-axial, de manière à obtenir une pastille présentant un diamètre égal à 13 mm et une masse sensiblement égale à 1 g dans les conditions de pressage suivantes :

- [0183] – pressage à une pression égale à 2 tonnes pendant 30 secondes,
 – relâchement des contraintes pendant 60 secondes,
 – pressage à une pression égale à 3,5 tonnes pendant 30 secondes,
 – relâchement des contraintes pendant 60 secondes,
 – pressage à une pression égale à 5 tonnes pendant 30 secondes.

[0184] Chaque pastille est ensuite placée sur une plaque en MgO, ladite plaque en MgO étant placée sur un lit de poudre de Li_2CO_3 disposé dans une première gazette en alumine. Une deuxième gazette en alumine est ensuite disposée à l'envers sur la première gazette en alumine. L'ensemble est ensuite introduit dans un four électrique, de manière à fritter chaque pastille, sous air et à pression atmosphérique dans le cycle thermique suivant :

- [0185] – montée de la température ambiante à 1185°C à une vitesse égale à 100°C/h,
- maintien à 1150°C pendant 6 heures,
- descente à température ambiante à une vitesse égale à 100°C/h, puis descente à vitesse naturelle.
- [0186] Chaque pastille frittée obtenue présente une épaisseur égale à 1,5 mm.
- [0187] La stabilité au vieillissement dans l'air des membranes fondues des exemples 1 et 2 selon l'invention a été comparée à celle des pastilles frittées de référence. Après 6 mois de stockage, les membranes fondues selon l'invention sont intactes. Les pastilles frittées de référence se délite fortement, c'est-à-dire perdent leur intégrité physique, après seulement 15 jours de stockage.
- [0188] Cette stabilité des membranes selon l'invention est considérée comme une signature du procédé de fusion. Autrement dit, elle traduit le fait que ces membranes ont été obtenues directement par fusion.
- [0189] Les inventeurs ont également constaté qu'une membrane selon l'invention présentant une masse volumique squelettique relative inférieure à 90% présente un vieillissement plus faible qu'une membrane de référence frittée de même masse volumique squelettique relative. Autrement dit et sans pouvoir l'expliquer théoriquement, à chimie et masse volumique squelettique relative sensiblement identiques, une membrane fondue selon l'invention présente un vieillissement à l'air plus faible qu'une membrane de référence frittée.
- [0190] Les inventeurs ont également constaté qu'une variation limitée de la masse volumique squelettique relative des membranes fondues selon l'invention ne modifie pas substantiellement leur résistance au vieillissement.
- [0191] Comme cela apparaît clairement à présent, le procédé selon l'invention permet une conservation, une fabrication et une utilisation des membranes à l'air, ce qui réduit considérablement les coûts et élargit le spectre des applications possibles. Un vieillissement à l'air plus faible permet également de limiter la résistance aux interfaces et donc de conserver une conductivité ionique élevée lorsque la batterie est assemblée dans l'air.
- [0192] Ces exemples permettent également de mettre en évidence l'efficacité du procédé selon l'invention pour fabriquer de manière simple et économique, en quantités industrielles, des membranes comportant de grandes quantités de phase de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, optionnellement dopée.
- [0193] Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits fournis à titre d'exemples illustratifs et non limitatifs.
- [0194] En particulier, les membranes selon l'invention ne se limitent pas à des formes ou à des dimensions particulières.

Revendications

- [Revendication 1] Membrane électrolyte solide fondue présentant une épaisseur inférieure à 5 mm et destinée à une batterie aux ions lithium, la membrane étant constituée en un produit polycristallin comportant moins de 3,0% de phase amorphe et constitué, pour plus de 95% de sa masse, des éléments Li, La, Zr, M et O, M étant un dopant choisi dans le groupe formé par Al, P, Sb, Sc, Ti, V, Y, Nb, Hf, Ta, les lanthanides à l'exception de La, Se, W, Bi, Si, Ge, Ga, Sn, Cr, Fe, Zn, Na, K, Rb, Cs, Fr, Mg, Ca, Sr, Ba et leurs mélanges,
les teneurs desdits éléments, mesurées après une opération de décarbonatation sans perte de lithium, étant définies par la formule $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{M}_d\text{O}_{12}$, dans laquelle les indices atomiques sont tels que :
- $2,500 \leq a \leq 8,500$, et
 - $1,000 \leq b \leq 3,500$, et
 - $0,600 \leq c \leq 2,000$, et
 - $0 < d \leq 2,000$.
- [Revendication 2] Membrane selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle la quantité massique totale des phases LLZO cubique et LLZO quadratique est supérieure à 80,0%, en pourcentages massiques sur la base de la masse des phases cristallisées, « LLZO » désignant un oxyde de lithium, de lanthane et de zirconium de formule générique $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.
- [Revendication 3] Membrane selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle la quantité massique totale des phases LLZO cubique et LLZO quadratique est supérieure à 90,0%, en pourcentages massiques sur la base de la masse des phases cristallisées.
- [Revendication 4] Membrane selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle la quantité massique totale des phases LLZO cubique et LLZO quadratique est supérieure à 99,0%, en pourcentages massiques sur la base de la masse des phases cristallisées.
- [Revendication 5] Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la phase LLZO cubique représente plus de 35% de l'ensemble des phases LLZO cubique et LLZO quadratique, en pourcentages massiques.
- [Revendication 6] Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle, dans la formule $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{M}_d\text{O}_{12}$,
 a est supérieur à 2,800 et inférieur à 8,300 ; et

- b* est supérieur à 1,100 et inférieur à 3,300 ; et
c est supérieur à 0,600 et inférieur à 1,900 ; et
d est supérieur à 0,010 et inférieur à 1,900.
- [Revendication 7] Membrane selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle
a est supérieur à 4,500 et inférieur à 8,000 ; et
b est supérieur à 2,000 et inférieur à 3,100 ; et
c est supérieur à 1,000 et inférieur à 1,900 ; et
d est supérieur à 0,100 et inférieur à 1,000.
- [Revendication 8] Membrane selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle
a est supérieur à 6,000 et inférieur à 7,000 ; et
b est supérieur à 2,500 et inférieur à 2,900 ; et
c est supérieur à 1,400 ; et
d est supérieur à 0,200 et inférieur à 0,400.
- [Revendication 9] Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les phases cristallisées ne contenant pas de lithium représentent, au total, moins de 3% de la masse des phases cristallisées.
- [Revendication 10] Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant moins de 1,0% de phase amorphe et/ou présente une masse volumique squelettique relative supérieure à 90%.
- [Revendication 11] Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une microstructure composée pour plus de 90% en nombre de grains présentant un facteur d'allongement supérieur à 2,5, dits « grains allongés ».
- [Revendication 12] Membrane selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle lesdits grains allongés sont parallèles les uns aux autres.
- [Revendication 13] Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle M comprend l'élément Y, l'indice atomique en élément Y est supérieur à 0,005 et inférieur à 0,300, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que l'élément Y est inférieure à 0,300.
- [Revendication 14] Membrane selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle
l'indice atomique en élément Y est inférieur à 0,200, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que l'élément Y est inférieure à 0,100.
- [Revendication 15] Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle

- M comprend l'élément Ce, et l'indice atomique en ledit élément Ce est inférieur à 0,300..
- [Revendication 16] Membrane selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle l'indice atomique en ledit élément Ce est inférieur à 0,200.
- [Revendication 17] Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle M comprend les éléments Ti et/ou Fe, et la somme des indices atomiques en Ti et Fe est inférieure à 0,800.
- [Revendication 18] Membrane selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle la somme des indices atomiques en Ti et Fe est inférieure à 0,600.
- [Revendication 19] Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle
M comprend l'élément Al, l'indice atomique en élément Al est supérieur à 0,005 et inférieur à 1,300, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que l'aluminium est inférieure à 0,300.
- [Revendication 20] Membrane selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle l'indice atomique en élément Al est supérieur à 0,150 et inférieur à 0,700, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que l'aluminium est inférieure à 0,100.
- [Revendication 21] Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle
M comprend les éléments Ta et/ou Nb et/ou V, la somme des indices atomiques en éléments Ta, Nb et V est supérieure à 0,010 et inférieure à 1,000, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments Ta, Nb et V est inférieure à 0,300..
- [Revendication 22] Membrane selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle la somme des indices atomiques en éléments Ta, Nb et V est supérieure à 0,300 et inférieure à 0,700, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments Ta, Nb et V est inférieure à 0,100.
- [Revendication 23] Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle M comprend l'élément Ta et l'indice atomique en élément Ta est supérieur à 0,05 et inférieur à 0,900, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que l'élément Ta est inférieure à 0,300.
- [Revendication 24] Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle M comprend les éléments Sr et/ou Ba et/ou Ca et/ou Mg, la somme des indices atomiques en éléments Sr, Ba, Ca et Mg est supérieure à 0,005, et la somme des indices atomiques en éléments M

- autres que les éléments Sr, Ba, Ca et Mg est inférieure à 0,300.
- [Revendication 25] Membrane selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle la somme des indices atomiques en éléments Sr, Ba, Ca et Mg est supérieure à 0,100, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments Sr, Ba, Ca et Mg est inférieure à 0,100.
- [Revendication 26] Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle M comprend les éléments Na et/ou K, la somme des indices atomiques en éléments Na et K est supérieure à 0,005, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments Na et K est inférieure à 0,300.
- [Revendication 27] Membrane selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle
- la somme des indices atomiques en éléments Na et K est supérieure à 0,100, et la somme des indices atomiques en éléments M autres que les éléments Na et K est inférieure à 0,100.
- [Revendication 28] Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dont au moins une des grandes faces présente une rugosité Ra inférieure à 500 nm.
- [Revendication 29] Batterie aux ions lithium comportant une membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite membrane étant disposée entre une anode et une cathode de ladite batterie.
- [Revendication 30] Procédé de fabrication d'une membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, ledit procédé comportant les étapes suivantes :
- a) mélange de matières premières de manière à former une charge de départ adaptée pour obtenir, à l'issue de l'étape c), un dit produit polycristallin,
 - b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une masse liquide,
 - c) refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite masse liquide, le refroidissement étant de préférence effectué à une vitesse supérieure à 200°C/s,
 - d) polissage du produit polycristallin obtenu à l'issue de l'étape c) de manière à obtenir une membrane fondue selon l'une quelconque des revendications 1 à 28,
- l'étape c) comportant les étapes suivantes :
- c1'') coulage de la masse liquide, sous la forme d'un jet, entre deux rouleaux ;
 - c2'') solidification par refroidissement de la masse liquide coulée au

contact des rouleaux jusqu'à obtention d'un bloc de produit polycristallin au moins en partie solidifié.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 885367
FR 2007268

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2017/324079 A1 (KATAOKA KUNIMITSU [JP] ET AL) 9 novembre 2017 (2017-11-09)	1-7, 9-12, 21-23, 26,27, 29,30	H01M10/0525 H01M10/0562
Y	* alinéas [0008], [0023], [0050]; revendication 1; exemples 1,2 *	8,13-20, 24,25,28	
X	EP 3 466 888 A1 (AIST [JP]) 10 avril 2019 (2019-04-10)	1-7, 9-12, 21-23, 26,27,29	
Y	* alinéas [0012], [0015]; revendication 8; exemple 1 *	8,13-20, 24,25,28	
Y	US 2014/186720 A1 (KINTAKA YUJI [JP]) 3 juillet 2014 (2014-07-03) * tableau 6 *	8	
Y	JIANLI GAI ET AL: "Improving the Li-ion conductivity and air stability of cubic Li7La3Zr2012 by the co-doping of Nb, Y on the Zr site", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY., vol. 38, no. 4, 6 décembre 2017 (2017-12-06), pages 1673-1678, XP055760693, GB ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.002 * 2. Experimental *	13,14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M C01G
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 mars 2021		Letilly, Marika	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 885367
FR 2007268

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	DONG BO ET AL: "Combined Experimental and Computational Study of Ce-Doped La ₃ Zr ₂ Li ₇ O ₁₂ Garnet Solid-State Electrolyte", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 32, no. 1, 12 décembre 2019 (2019-12-12), pages 215-223, XP055782252, US ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b03526 Extrait de l'Internet: URL:https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.chemmater.9b03526> [extrait le 2021-03-04] * EXPERIMENTAL SECTION Synthesis *	15,16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	CN 111 326 787 A (UNIV BEIJING CHEM TECH) 23 juin 2020 (2020-06-23) * exemple 3 *	17,18	
Y	US 2019/062176 A1 (WELLER JON MARK [US] ET AL) 28 février 2019 (2019-02-28) * exemple 3 *	19,20	
Y	US 2015/056519 A1 (OHTA SHINGO [JP] ET AL) 26 février 2015 (2015-02-26) * tableau 1 *	24,25	
Y	US 2019/260073 A1 (CHAO CHENG-CHIEH [US] ET AL) 22 août 2019 (2019-08-22) * alinéas [0042], [0074], [0113] *	28	
A		30	
A	KR 2017 0041057 A (KOREA IND TECH INST [KR]) 14 avril 2017 (2017-04-14) * alinéa [0125] *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 mars 2021		Letilly, Marika	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2007268 FA 885367

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **04-03-2021**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2017324079	A1	09-11-2017	CN 107074583 A	18-08-2017
			EP 3214044 A1	06-09-2017
			JP 6120346 B2	26-04-2017
			JP W02016068040 A1	08-06-2017
			KR 20170077166 A	05-07-2017
			US 2017324079 A1	09-11-2017
			WO 2016068040 A1	06-05-2016

EP 3466888	A1	10-04-2019	CN 109195918 A	11-01-2019
			EP 3466888 A1	10-04-2019
			JP 6667182 B2	18-03-2020
			JP W02017203954 A1	14-03-2019
			KR 20190002660 A	08-01-2019
			TW 201741243 A	01-12-2017
			US 2020274193 A1	27-08-2020
			WO 2017203954 A1	30-11-2017

US 2014186720	A1	03-07-2014	JP 6260250 B2	17-01-2018
			JP 2014170734 A	18-09-2014
			US 2014186720 A1	03-07-2014

CN 111326787	A	23-06-2020	AUCUN	

US 2019062176	A1	28-02-2019	AUCUN	

US 2015056519	A1	26-02-2015	JP 6028694 B2	16-11-2016
			JP 2015041573 A	02-03-2015
			US 2015056519 A1	26-02-2015

US 2019260073	A1	22-08-2019	EP 3494613 A1	12-06-2019
			US 2019260073 A1	22-08-2019
			WO 2018027200 A1	08-02-2018

KR 20170041057	A	14-04-2017	AUCUN	
