

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 720 094 B1

(51) Int. Cl.: C04B 35/64 (2006.01)
B22F 3/10 (2006.01)

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 001166/2022

(22) Date de dépôt: 06.10.2022

(43) Demande publiée: 15.04.2024

(24) Brevet délivré: 13.06.2025

(45) Fascicule du brevet publié: 13.06.2025

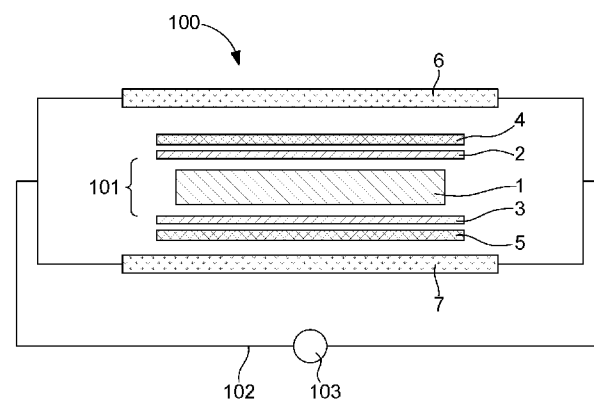
(73) Titulaire(s):
Belenos Clean Power Holding AG, Seevorstadt 6
2502 Biel/Bienne (CH)

(72) Inventeur(s):
Huanyu Zhang, 8032 Zürich (CH)
Reto Pfenninger, 4612 Wangen bei Olten (CH)
Faruk Okur, 4051 Basel (CH)
Kostiantyn Kravchyk, 8052 Zürich (CH)
Maksym Kovalenko, 8050 Zürich (CH)
Romain Jean-Christophe Dubey, 8600 Dübendorf (CH)
Werner Scheifele, 4310 Rheinfelden (CH)
Olivia De Los Cobos, 90500 Beaucourt (FR)
Daniele Perego, 5400 Baden (CH)

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Procédé de frittage ultrarapide à haute température**

(57) La présente invention concerne un procédé de production d'un substrat inorganique fritté, comprenant la fourniture d'un substrat inorganique (1) entre des premier (2) et deuxième (3) substrats thermoconducteurs comprenant du carbone, la fourniture des premier (2) et deuxième (3) substrats thermoconducteurs et du substrat inorganique (1) entre des troisième (4) et quatrième (5) substrats thermoconducteurs, le chauffage du troisième (4) substrat thermoconducteur et/ou du quatrième (5) substrat thermoconducteur à une vitesse de chauffage d'au moins 50 °C/s jusqu'à une température entre 750 °C et 1400 °C, pour ainsi chauffer le premier (2) substrat thermoconducteur et/ou le deuxième (3) substrat thermoconducteur, respectivement, et le frittage du substrat inorganique (1) en chauffant le substrat inorganique (1) à une température entre 750 °C et 1400 °C avec le premier (2) substrat thermoconducteur chauffé et/ou le deuxième (3) substrat thermoconducteur chauffé. Les troisième (4) et quatrième (5) substrats thermoconducteurs comprennent indépendamment l'un de l'autre, un ou plusieurs nitrures métalliques et/ou oxydes métalliques. Avantageusement ils comprennent un ou plusieurs nitrures métalliques monocristallins et/ou oxydes métalliques monocristallins.



Description

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne un procédé de production d'un substrat inorganique fritté. La présente invention concerne en outre un appareil permettant de fritter un substrat inorganique.

Contexte de l'invention

[0002] Les matériaux inorganiques, tels que les céramiques, sont largement utilisés en électronique, pour le stockage de l'énergie et dans les environnements extrêmes en raison de leur grande stabilité thermique, mécanique et chimique. Une synthèse conventionnelle de tels matériaux inorganiques (en particulier, les céramiques) implique souvent une réaction à l'état solide pour former le composant inorganique à partir d'un précurseur, et le frittage du composant inorganique pour obtenir un composant solide (inorganique). Chaque étape nécessite généralement des températures élevées et un long temps de traitement. Cela peut conduire à une croissance de grains non uniformes indésirables et peut être un obstacle pour un flux de production élevé (production de masse).

[0003] Le long temps de traitement est également l'un des problèmes des procédés conventionnels lors de la production d'électrolytes à l'état solide connues sous leur nom anglais „solid state electrolytes“ abrégé (SSE) à base de matière inorganique (par exemple, à base de céramique). Ces SSE sont une alternative prometteuse, par exemple, aux batteries Li-ion, qui ont présentées des problèmes de sécurité et peuvent fuir.

[0004] Les procédés de frittage traditionnels ont généralement lieu dans des fours dits de masse, où ils sont chauffés aux températures de frittage requises, qui dépendent de la composition de matériau inorganique à fritter. Les inconvénients de ces fours de masse comprennent des temps longs de chauffage et de refroidissement (c'est-à-dire, une vitesse lente de chauffage et une vitesse lente de refroidissement), ainsi qu'une régulation difficile de la température et de la répartition de la chaleur (c'est-à-dire, l'uniformité de la température).

[0005] Plus récemment, de nouveaux procédés de frittage ont été développés, notamment le frittage assisté par micro-ondes, le frittage plasma par étincelle, et le frittage flash. Cependant, le frittage assisté par micro-ondes dépend largement des propriétés d'absorption des micro-ondes du matériau à fritter, ce qui en limite l'applicabilité. Le frittage plasma par étincelle nécessite des matrices pour comprimer le matériau inorganique lors du frittage, ce qui limite la géométrie du composant à fritter, ainsi que l'évolutivité. En outre, il n'est pas approprié au frittage de structures tridimensionnelles complexes en raison de la pression appliquée. Le frittage flash est capable d'obtenir une vitesse de chauffage allant jusqu'à 10 000 °C/min, mais nécessite des électrodes en platine coûteuses. Le frittage flash est également difficile à appliquer à des spécimens à géométrie complexe, tels que des structures tridimensionnelles. En particulier, les conditions spécifiques d'un frittage flash dépendent fortement des caractéristiques électriques du matériau inorganique, ce qui limite le frittage des composants de composition inconnue.

[0006] Un autre procédé de frittage récemment développé est le frittage ultrarapide à haute température.

[0007] „A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds“, C. Wang, W. Ping, et al., Science 2020, 368 (6490), pp. 521-526, divulgue le frittage de matériaux céramiques entre deux feutres de carbone à chauffage par effet Joule, le chauffage étant un chauffage radiatif et le frittage étant effectué sous atmosphère inerte.

[0008] Le document WO 2020/236 767 divulgue un système et un procédé de frittage rapide à haute température. Un substrat à fritter est placé entre deux éléments conducteurs en carbone, avec une distance de 0 à 10 mm entre chaque élément conducteur en carbone et le substrat. Les éléments conducteurs en carbone sont chauffés par un courant électrique à une température située entre 500 °C et 3000 °C, et le frittage est effectué en 1 seconde à 1 heure en chauffant le substrat avec les éléments conducteurs en carbone chauffés.

[0009] „High-temperature ultrafast sintering: exploiting a new kinetic region to fabricate porous solid-state electrolyte scaffolds“, R. Wang, Q. Dong, et al., Advances materials 2021, 33 (34), 2100726 divulgue un procédé pour fritter des structures poreuses 3D avec une gamme d'électrolytes céramiques à l'état solide sur divers substrats à haute température en quelques secondes. Par exemple, un co-frittage est effectué avec un substrat en alumine (Al_2O_3). Cependant, un (co-)frittage sur divers substrats limite l'applicabilité dans les éléments de batterie entièrement à l'état solide.

[0010] Un inconvénient des procédés et appareils susmentionnés est que des substrats autoportants, c'est-à-dire sans qu'un support ne soit présent, sont difficiles à fritter. En particulier dans le cas des substrats plats autoportants, il est difficile de maintenir la planéité du substrat pendant le frittage avec les procédés et appareils susmentionnés. En d'autres termes, les substrats frittés obtenus au moyen des procédés et/ou appareils susmentionnés, lorsqu'ils sont frittés sans qu'un support ne soit présent, ont tendance à se plier, à présenter des courbes et même à présenter des fissures, ou peuvent commencer à se fissurer après le frittage lors d'une tentative d'aplanissement du substrat fritté.

Résumé de l'invention

[0011] La présente invention vise à pallier un ou plusieurs des inconvénients ci-dessus. Un objet de l'invention est de fournir un procédé de frittage d'un substrat inorganique, le procédé nécessitant des temps de frittage réduits. Un objet supplémentaire est de fournir un procédé de frittage qui préserve la microstructure et/ou la stœchiométrie du substrat

inorganique, et/ou dans lequel le frittage est réalisé de manière uniforme. Un objet supplémentaire est de fournir un procédé de frittage permettant de fritter des substrats inorganiques minces, c'est-à-dire ayant une épaisseur inférieure à 100 µm, et/ou des substrats inorganiques plats, sans endommager ou déformer les substrats inorganiques frittés, c'est-à-dire en conservant ainsi la planéité. Un objet supplémentaire de l'invention est de fournir un appareil capable de fritter un substrat inorganique d'une manière homogène.

[0012] Selon un premier aspect de l'invention, il est divulgué un procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon les revendications annexées.

[0013] Le substrat inorganique peut comprendre ou consister essentiellement en n'importe quel matériau inorganique connu. Avantageusement, le substrat inorganique comprend ou consiste essentiellement en un matériau céramique. Avantageusement, le matériau céramique peut comprendre un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux. En d'autres termes, le substrat inorganique comprend avantageusement ou consiste essentiellement en un matériau céramique comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux.

[0014] Avantageusement, le métal alcalin comprend un ou plusieurs éléments parmi le lithium, le sodium ou le potassium. Avantageusement, le métal alcalino-terreux comprend un ou plusieurs éléments parmi le magnésium ou le calcium. Avantageusement, quand le matériau céramique comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux comprend du lithium, le lithium est présent sous la forme d'une structure de type grenat de lithium. En d'autres termes, le matériau céramique comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux comprend avantageusement une structure de type grenat de lithium. Avantageusement, la structure de type grenat de lithium est un oxyde de lithium-lanthane-zirconium (LLZO).

[0015] Selon les procédés de la présente divulgation, un substrat inorganique à fritter est fourni. Le substrat inorganique est fourni entre un premier substrat thermoconducteur et un deuxième substrat thermoconducteur. Les premier et deuxième substrats thermoconducteurs comprennent du carbone.

[0016] Avantageusement, la distance entre le substrat inorganique et les premier et deuxième substrats thermoconducteurs est entre 0 mm (c'est-à-dire en contact) et 20 mm, de préférence entre 0 mm et 10 mm. Avantageusement, le premier substrat thermoconducteur et/ou le deuxième substrat thermoconducteur sont en contact au moins partiellement, par exemple et de préférence entièrement (c'est-à-dire sur toute la surface du substrat), avec la surface respective du substrat inorganique.

[0017] Le procédé comprend en outre la fourniture des premier et deuxième substrats thermoconducteurs et du substrat inorganique (à fritter) entre un troisième substrat thermoconducteur et un quatrième substrat thermoconducteur.

[0018] Le troisième substrat thermoconducteur et le quatrième substrat thermoconducteur comprennent individuellement ou consistent essentiellement en un ou plusieurs nitrures métalliques et/ou oxydes métalliques. Avantageusement, les troisième et quatrième substrats thermoconducteurs comprennent, indépendamment l'un de l'autre, un ou plusieurs nitrures métalliques monocristallins et/ou oxydes métalliques monocristallins. Par „comprenant individuellement ou consistant essentiellement en“, on entend dans la présente divulgation que les deux substrats peuvent être identiques, c'est-à-dire avoir la même composition, ou peuvent être différents, c'est-à-dire avoir une composition différente.

[0019] Avantageusement, le nitrure métallique comprend un nitrure de bore et/ou un nitrure d'aluminium. Avantageusement, l'oxyde métallique comprend une alumine telle qu'un saphir.

[0020] Le procédé comprend en outre le chauffage du troisième substrat thermoconducteur et/ou du quatrième substrat thermoconducteur à une température entre 500 °C et 2000 °C, comme entre 600 °C et 1500 °C, de préférence entre 750 °C et 1400 °C, de manière davantage préférée entre 900 °C et 1250 °C. Avantageusement, les troisième et quatrième substrats thermoconducteurs peuvent être chauffés indépendamment l'un de l'autre. Avantageusement, l'un ou les deux parmi les troisième et quatrième substrats thermoconducteurs peuvent être chauffés. Avantageusement, quand les troisième et quatrième substrats thermoconducteurs sont chauffés, ils peuvent être chauffés à la même température ou à une température différente.

[0021] Avantageusement, le troisième substrat thermoconducteur et/ou le quatrième substrat thermoconducteur sont chauffés à une vitesse de chauffage d'au moins 40 °C/s, de préférence d'au moins 50 °C/s, par exemple d'au moins 55 °C/s, d'au moins 60 °C/s, ou d'au moins 65 °C/s. De telles vitesses de chauffage sont considérées dans le domaine comme des vitesses de chauffage ultrarapides, c'est-à-dire que le chauffage est un chauffage ultrarapide. Lors du chauffage du troisième substrat thermoconducteur et/ou du quatrième substrat thermoconducteur, le premier substrat thermoconducteur et/ou le deuxième substrat thermoconducteur sont également chauffés.

[0022] Le procédé comprend en outre le frittage du substrat inorganique. Le frittage est effectué en chauffant le substrat inorganique avec le premier substrat thermoconducteur chauffé et/ou le deuxième substrat thermoconducteur chauffé. Avantageusement, le substrat inorganique est chauffé à une température entre 500 °C et 2000 °C, comme entre 600 °C et 1500 °C, de préférence entre 750 °C et 1400 °C, de manière davantage préférée entre 900 °C et 1250 °C.

[0023] Avantageusement, le chauffage est effectué en présence d'un gaz inerte. Avantageusement, le frittage est effectué en présence d'un gaz inerte. Avantageusement, le gaz inerte comprend ou consiste essentiellement en un ou plusieurs parmi l'argon, l'hélium et l'azote, ou une combinaison de deux ou plus de deux de ceux-ci.

[0024] Avantageusement, les troisième et quatrième substrats thermoconducteurs, les premier et deuxième substrats thermoconducteurs et le substrat inorganique sont fournis entre un premier conducteur et un deuxième conducteur. Avantageusement, au moins l'un, et de préférence les deux, parmi les premier et deuxième conducteurs comprennent du carbone.

[0025] Selon un premier mode de réalisation, le chauffage du troisième substrat thermoconducteur et/ou du quatrième substrat thermoconducteur comprend avantageusement l'induction d'un courant électrique dans le premier conducteur et/ou le deuxième conducteur. Avantageusement, lors de l'induction d'un courant électrique dans le premier conducteur et/ou le deuxième conducteur, le troisième substrat thermoconducteur et/ou le quatrième substrat thermoconducteur, respectivement, sont chauffés, avantageusement au moyen d'un chauffage par effet Joule. Le chauffage par effet Joule est également appelé chauffage résistif ou chauffage ohmique. Avantageusement, lors de l'induction d'un courant électrique (lors de l'utilisation de l'appareil) dans le premier conducteur et/ou le deuxième conducteur, toutes pertes ohmiques ou pertes résistives dans le premier conducteur et/ou le deuxième conducteur se dissipent sous forme de chaleur, ce qui chauffe le troisième substrat thermoconducteur et/ou le quatrième substrat thermoconducteur.

[0026] Avantageusement, le courant électrique est induit dans le premier conducteur et/ou le deuxième conducteur en fournissant un troisième conducteur à une extrémité proximale du premier conducteur et/ou à une extrémité proximale du deuxième conducteur. En outre, un quatrième conducteur est avantageusement fourni à une extrémité distale du premier conducteur et/ou à une extrémité distale du deuxième conducteur. Avantageusement, le courant électrique est induit dans les troisième et quatrième conducteurs, ce qui induit le courant dans le premier conducteur et/ou le deuxième conducteur.

[0027] Avantageusement, les troisième et quatrième conducteurs comprennent individuellement, c'est-à-dire indépendamment l'un de l'autre, du cuivre, du tungstène, ou une combinaison de ceux-ci.

[0028] Selon un deuxième mode de réalisation, le troisième substrat thermoconducteur et/ou le quatrième substrat thermoconducteur sont avantageusement chauffés au moyen d'un rayonnement, de préférence un rayonnement infrarouge (IR).

[0029] Avantageusement, quand les troisième et quatrième substrats thermoconducteurs, et les premier et deuxième substrats thermoconducteurs et le substrat inorganique sont fournis entre un premier conducteur et un deuxième conducteur, le troisième substrat thermoconducteur et/ou le quatrième substrat thermoconducteur peuvent être chauffés au moyen d'un rayonnement IR par le chauffage du premier conducteur et/ou du deuxième conducteur au moyen d'un rayonnement IR, respectivement.

[0030] Avantageusement, l'étape de fourniture du substrat inorganique à fritter comprend la fabrication d'une structure crue et le déliantage de la structure crue.

[0031] Avantageusement, la fabrication, c'est-à-dire la préparation, la production ou l'obtention de la structure crue comprend la préparation d'un mélange en ajoutant un composé comprenant un ou plusieurs parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux et un liant à un solvant. Avantageusement, le métal alcalin et le métal alcalino-terreux sont tels que décrits ci-dessus.

[0032] Le mélange est ensuite coulé en film, pour ainsi obtenir une structure crue. La coulée en film dans la présente divulgation comprend des procédés de coulée connus dans la technique, par exemple la coulée en bande, la sérigraphie et l'impression par pulvérisation. Avantageusement, la coulée en film du mélange comprend la coulée en bande du mélange, respectivement. Avantageusement, la coulée en bande est effectuée par des procédés connus dans la technique.

[0033] Le déliantage de la structure crue comprend l'élimination au moins partielle d'un ou de plusieurs, et de préférence de tous, parmi le liant et le solvant. Avantageusement, au moins 50 %, de préférence au moins 75 %, de manière davantage préférée au moins 80 %, par exemple au moins 85 %, au moins 90 %, au moins 95 %, au moins 98 %, ou au moins 99 % d'un ou de plusieurs, et de préférence de tous, parmi le liant et le solvant sont éliminés.

[0034] Avantageusement, le déliantage est effectué, ou a lieu, dans une atmosphère comprenant au moins 20 % en volume d'oxygène, par exemple dans l'air ou de l'oxygène sensiblement pur (par exemple, de l'oxygène de qualité industrielle). Avantageusement, le déliantage est effectué à une température entre 250 °C et 800 °C, de préférence entre 400 °C et 700 °C.

[0035] Avantageusement, le frittage du substrat inorganique obtenu comme expliqué ci-dessus par la préparation d'un mélange, la coulée en film du mélange et le déliantage de la structure crue résultante, permet d'obtenir des substrats inorganiques (frittés) poreux, des substrats inorganiques (frittés) denses et des substrats ayant une porosité qui varie dans toutes l'épaisseur du substrat inorganique, c'est-à-dire des substrats inorganiques (frittés) ayant un gradient de porosité.

[0036] Un „substrat poreux“, tel qu'utilisé dans le présent document, est un substrat ayant une porosité d'au moins 40 %, la porosité étant mesurée par tomodynamométrie. Un „substrat dense“, tel qu'utilisé dans le présent document, est un substrat ayant une porosité de 40 % ou moins, telle que mesurée par tomodynamométrie. Un „substrat ayant un gradient de porosité“, tel qu'utilisé dans le présent document, est un substrat ayant une première zone présentant une première porosité et une seconde zone présentant une seconde porosité. La première zone et la seconde zone peuvent être, par exemple, une première surface et une seconde surface, comme deux surfaces opposées.

[0037] Avantageusement, un substrat inorganique fritté ayant une porosité d'au moins 40 %, telle que mesurée par tomodensitométrie, est obtenu en fournissant un substrat inorganique obtenu comme expliqué ci-dessus par la préparation d'un mélange, la coulée en film du mélange et le déliantage de la structure crue résultante, et en chauffant le substrat inorganique à une température entre 750 °C et 1400 °C, pendant une durée située entre 1 seconde et 200 secondes.

[0038] Avantageusement, quand la température est dans la moitié inférieure de la plage de températures, la durée est dans la moitié supérieure de la plage de durées. Avantageusement, quand la température est dans la moitié supérieure de la plage de températures, la durée est dans la moitié inférieure de la plage de durées. Cependant, comme on le comprendra, la température et la durée dépendent de plusieurs aspects, notamment, sans s'y limiter, de la composition et de la structure de la structure crue déliantée, et de la porosité prédéterminée à obtenir après frittage.

[0039] Avantageusement, quand la température est entre 750 °C et 1050 °C, la durée est située entre 60 secondes et 200 secondes. Avantageusement, quand la température est entre 1050 °C et 1400 °C, la durée est située entre 1 seconde et 60 secondes.

[0040] En variante, et avantageusement, un substrat inorganique fritté ayant une première porosité au niveau d'une première surface et une seconde porosité différente de la première porosité au niveau d'une seconde surface opposée à la première surface, peut être obtenu en fournissant un substrat inorganique obtenu comme expliqué ci-dessus par la préparation d'un mélange, la coulée en film du mélange et le déliantage de la structure crue résultante, et en chauffant le substrat inorganique en chauffant les troisième et quatrième substrats thermoconducteurs à une température différente et/ou pendant une durée différente. Par conséquent, la première surface et la seconde surface opposée à la première surface sont chauffées à une température différente et/ou pendant une durée différente. Avantageusement, chaque température est entre 750 °C et 1400 °C et chaque durée est située entre 1 s et 200 s.

[0041] La présente invention divulgue en outre l'utilisation des procédés de frittage de la présente divulgation pour produire un électrolyte inorganique à l'état solide.

[0042] Les avantages des procédés de l'invention comprennent, sans s'y limiter:

- des temps de frittage considérablement réduits par rapport aux procédés de frittage existants, ce qui permet de réduire la consommation d'énergie ;
- la conservation de la microstructure et/ou de la stœchiométrie du substrat inorganique ;
- un frittage uniforme et homogène ;
- des substrats inorganiques minces, c'est-à-dire ayant une épaisseur inférieure à 100 µm, et/ou plats, peuvent être frittés sans les abîmer ou les déformer, et en maintenant la planéité ;
- une adaptabilité, en particulier la possibilité d'obtenir des substrats inorganiques (frittés) poreux ou denses, ou des substrats inorganiques (frittés) ayant un gradient de porosité ou une structure à bicouche poreuse-dense, à partir du même substrat inorganique à fritter, ce qui permet en particulier d'exclure la nécessité d'utiliser des composants ou agents porogènes.

Description des figures

[0043] Des aspects de l'invention vont maintenant être décrits plus en détail en se référant aux dessins annexés, sur lesquels des numéros de référence identiques illustrent des éléments identiques et dans lesquels :

- les figures 1 à 6 présentent schématiquement différents modes de réalisation des procédés de frittage selon l'invention ;
- les figures 7A et 7B représentent des images prises au microscope électronique à balayage (MEB) à différents grossissements de la section transversale d'un substrat fritté selon un procédé connu dans le domaine ;
- les figures 8A et 8B représentent des images prises au MEB à différents grossissements de la section transversale d'un substrat fritté selon un procédé de l'invention ;
- les figures 9A et 9B représentent des images prises au MEB de la section transversale d'une structure poreuse avant frittage et après frittage selon l'invention, respectivement ;
- les figures 10A et 10B représentent des images prises au MEB de la section transversale d'une structure à bi-couche avant frittage et après frittage selon l'invention, respectivement ;
- les figures 11A à 11E représentent des images prises au MEB de la section transversale d'une structure frittée selon l'invention, montrant une porosité variable ;

- la figure 12A présente un profil de température de chauffage et de frittage selon l'invention, et la figure 12B représente une image prise au MEB de la section transversale d'une structure frittée obtenue selon le profil de température de la figure 12A ;
- la figure 13A présente un profil de température de chauffage et de frittage selon l'invention, et la figure 13B représente une image prise au MEB de la section transversale d'une structure frittée obtenue selon le profil de température de la figure 13A ;
- la figure 14 présente les mesures de densité de courant critique pour un élément symétrique ;
- la figure 15 présente la mesure de stabilité en cyclage d'une batterie à l'état solide comprenant un électrolyte à l'état solide obtenu selon les procédés de l'invention en fonction du nombre de cycles.

Description détaillée de l'invention

[0044] La figure 1 présente un montage schématique 100 approprié pour mettre en œuvre des procédés de l'invention. Un substrat inorganique à fritter 1 est fourni dans l'espace 101 entre un premier substrat thermoconducteur 2 et un deuxième substrat thermoconducteur 3. Un troisième substrat thermoconducteur 4 est fourni adjacent au premier substrat thermoconducteur 2. Un premier conducteur 6 est fourni adjacent au troisième substrat thermoconducteur 4. Un quatrième substrat thermoconducteur 5 est fourni adjacent au deuxième substrat thermoconducteur 3. Un deuxième conducteur 7 est fourni adjacent au quatrième substrat thermoconducteur 5.

[0045] Le substrat inorganique 1 est avantageusement tel que décrit ci-dessus. Le substrat inorganique 1 peut être un substrat qui, lors d'un frittage, forme un électrolyte à l'état solide.

[0046] Le substrat inorganique peut avoir n'importe quelle géométrie possible. En particulier, et avantageusement, le substrat inorganique a une forme plane, telle qu'une plaque ou une couche. Avantageusement, le substrat inorganique est sensiblement plat. Par „sensiblement plat“, on entend dans la présente divulgation que l'épaisseur du substrat à chaque position de celui-ci est située entre 80 % et 120 % de l'épaisseur moyenne du substrat.

[0047] Avantageusement, au moins l'espace 101 est rempli avec un gaz inerte. Le gaz inerte comprend ou consiste essentiellement en de l'argon, de l'hélium, de l'azote, ou une combinaison de deux ou plus de ceux-ci. Avantageusement, le gaz inerte comprend ou consiste essentiellement en de l'argon. En d'autres termes, le frittage est effectué avantageusement sous une atmosphère inerte.

[0048] Avantageusement, le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3, indépendamment l'un de l'autre, comprennent ou consistent essentiellement en du carbone. Par exemple, ils peuvent comprendre ou consister essentiellement en un graphite, des fibres de carbone, ou des nanotubes de carbone.

[0049] Le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3 ont avantageusement une forme plane, telle qu'un film, un feillard, une feuille ou un clinquant, sans y être limité. Avantageusement, le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3 sont sensiblement plats. Des exemples de substrats thermoconducteurs comprenant du carbone comprennent, sans s'y limiter, un graphite, des fibres de carbone, des nanotubes de carbone, ou des combinaisons de deux ou plus de ceux-ci.

[0050] Comme le montre la figure 1, les dimensions de l'espace 101 sont avantageusement telles que les surfaces du substrat inorganique 1 ne sont pas en contact avec le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3 lors du chauffage et du frittage. En variante, et également avantageusement, l'un ou les deux - comme représenté sur la figure 2 - parmi le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3 entrent au moins partiellement en contact avec le substrat inorganique 1 lors du chauffage et du frittage. Avantageusement, la distance entre le substrat inorganique 1 et chacun parmi le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3 est, indépendamment l'un de l'autre, entre 0 mm et 25 mm, de préférence entre 0 mm et 20 mm, de manière davantage préférée entre 0 mm et 15 mm, ou entre 0 mm et 10 mm.

[0051] Le troisième substrat thermoconducteur 4 et le quatrième substrat thermoconducteur 5 peuvent avoir la même composition ou une composition différente. Avantageusement, le troisième substrat conducteur 4 et le quatrième substrat conducteur 5 présentent, indépendamment l'un de l'autre, une conductivité thermique d'au moins 25 W/(m*K), comme au moins 35 W/(m*K), au moins 50 W/(m*K), par exemple au moins 100 W/(m*K), au moins 150 W/(m*K), de préférence au moins 200 W/(m*K), comme au moins 250 W/(m*K). Avantageusement, le troisième substrat thermoconducteur 4 et le quatrième substrat thermoconducteur 5 comprennent ou consistent essentiellement en des nitrures métalliques ou des oxydes métalliques. Des exemples non limitatifs de nitrure métalliques comprennent le nitrure de bore (conductivité thermique de 751 W/(m*K)) ou le nitrure d'aluminium (conductivité thermique de 321 W/(m*K)). Des exemples non limitatifs d'oxydes métalliques comprennent l'oxyde d'aluminium (conductivité thermique de 26 W/(m*K)) ou le saphir (conductivité thermique de 35 W/(m*K)), tel que le saphir monocristallin.

[0052] Avantageusement, les nitrures métalliques comprennent ou consistent essentiellement en des nitrures métalliques monocristallins. Avantageusement, les oxydes métalliques comprennent ou consistent essentiellement en des oxydes

métalliques monocristallins. Les inventeurs ont découvert que les nitrures métalliques monocristallins et les oxydes métalliques monocristallins sont capables de mieux résister, c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas de dommages ou de détériorations significatifs, aux vitesses élevées de chauffage (c'est-à-dire au moins 50 °C/s) des procédés de l'invention, par rapport aux nitrures métalliques et oxydes métalliques non monocristallins. Ils semblent également mieux résister aux vitesses de refroidissement des procédés de l'invention.

[0053] Le premier substrat thermoconducteur 2 et le troisième substrat thermoconducteur 4 peuvent être au moins partiellement, ou entièrement (comme représenté sur la figure 2), en contact l'un avec l'autre. De même, le deuxième substrat thermoconducteur 3 et le quatrième substrat thermoconducteur 5 peuvent être au moins partiellement, ou entièrement (comme représenté sur la figure 2), en contact l'un avec l'autre.

[0054] Les inventeurs ont découvert qu'en utilisant un troisième substrat conducteur 4 et un quatrième substrat conducteur 5 tels que décrits ci-dessus et, en particulier, lorsqu'ils comprennent un nitrure de bore, il est possible de traiter le substrat inorganique 1 sans avoir besoin d'un support sur lequel le substrat inorganique 1 doit être placé. En d'autres termes, il est possible de fritter des substrats inorganiques dits autoportants, c'est-à-dire des substrats qui sont facilement disponibles sans être sur un support ou une structure de support.

[0055] En outre, les inventeurs ont découvert de manière inattendue que le troisième substrat conducteur 4 et le quatrième substrat conducteur 5 selon l'invention permettent de chauffer et de fritter des substrats inorganiques minces de manière uniforme, sans endommager leur structure.

[0056] Les inventeurs ont également découvert de manière inattendue que le troisième substrat conducteur 4 et le quatrième substrat conducteur 5 selon l'invention permettent de fritter des substrats inorganiques sensiblement plats, ce qui permet d'obtenir des substrats inorganiques frittés sensiblement plats. En d'autres termes, les procédés de frittage de l'invention permettent de maintenir la planéité du substrat qui est fritté.

[0057] En outre, il a été constaté que la fourniture d'un substrat thermoconducteur comprenant du carbone 2, 3 entre le troisième substrat thermoconducteur 4 et le quatrième substrat thermoconducteur 5 permet d'éviter une quelconque réaction à l'état solide entre les troisième et quatrième substrats thermoconducteurs 4, 5 et le substrat inorganique 1 lors du chauffage et du frittage.

[0058] Avantageusement, au moins l'un, et de préférence les deux, parmi le premier conducteur 6 et le deuxième conducteur 7 comprennent ou consistent essentiellement en du carbone. Par exemple, le premier conducteur 6 et le deuxième conducteur 7 peuvent, indépendamment l'un de l'autre, comprendre ou consister sensiblement en un graphite, des fibres de carbone, ou des nanotubes de carbone. Le premier conducteur 6 et le deuxième conducteur 7 peuvent avoir la même composition ou une composition différente.

[0059] Le premier conducteur 6 et le deuxième conducteur 7 ont avantageusement une forme plane, telle qu'un film, un feuilard, une feuille ou un clinquant, sans y être limité. Avantageusement, le premier conducteur 6 et le deuxième conducteur 7 sont en matériaux carbonés filamenteux. Par exemple, sans s'y limiter, ces matériaux carbonés peuvent être un carbone spongieux, également appelé feutre de carbone dans le domaine. En outre, le matériau de carbone filamenteux peut comprendre n'importe quelle couche électroconductrice qui est capable de dissiper la chaleur vers n'importe quel objet dans son environnement, par exemple des substrats ou couches adjacents, par pertes résistives, également appelées pertes ohmiques.

[0060] Avantageusement, comme représenté sur les figures 1 et 2, le troisième substrat thermoconducteur 4 et le quatrième substrat thermoconducteur 5 sont chauffés en induisant (par exemple, en appliquant) un courant électrique 102 appliqué au premier conducteur 6 et au deuxième conducteur 7. Par conséquent, le courant électrique 102 est amené à traverser le premier conducteur 6 et le deuxième conducteur 7.

[0061] Le courant électrique 102 peut être un courant continu ou un courant pulsé. Le courant peut être un courant continu (CC) ou un courant alternatif (CA). Avantageusement, une source d'énergie est fournie pour fournir et induire le courant électrique. Avantageusement, le courant électrique 102 est fourni au moyen d'une source d'énergie 103.

[0062] Avantageusement, lors du passage du courant électrique à travers le premier conducteur 6 et le deuxième conducteur 7, le troisième substrat thermoconducteur 4 et le quatrième substrat thermoconducteur 5 sont chauffés au moyen d'un chauffage par effet Joule, comme expliqué ci-dessus. Avantageusement, le troisième substrat thermoconducteur 4 et le quatrième substrat thermoconducteur 5 sont chauffés uniformément. Comme ils sont thermoconducteurs, la chaleur est transférée respectivement au premier substrat thermoconducteur 2 et au deuxième substrat thermoconducteur 3. Comme le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3 sont également thermoconducteurs, ils transfèrent avantageusement la chaleur au substrat inorganique qui est chauffé et fritté.

[0063] Avantageusement, le chauffage est effectué à une vitesse de chauffage entre 50 °C/s et 120 °C/s, comme entre 55 °C/s et 110 °C/s, de préférence entre 60 °C/s et 100 °C/s, comme entre 60 °C/s et 90 °C/s, ou entre 60 °C/s et 80 °C/s.

[0064] Avantageusement, au moins l'un, et de préférence les deux, parmi le chauffage et le frittage sont effectués sous atmosphère inerte, c'est-à-dire en présence d'un ou de plusieurs gaz inertes, tels que l'argon, l'hélium ou l'azote. Cela réduit le risque d'effets secondaires indésirables, tels que des réactions d'oxydation ou de calcination.

[0065] Avantageusement, le courant électrique est ramené à 0 A une fois le frittage terminé, c'est-à-dire dès que la durée de frittage prédéterminée est atteinte. Avantageusement, l'absence de courant électrique ne génère plus de pertes résistives et donc de chaleur, de sorte que la température du troisième substrat thermoconducteur 4 et du quatrième substrat thermoconducteur 5 diminue, c'est-à-dire que le troisième substrat thermoconducteur 4 et le quatrième substrat thermoconducteur 5 refroidissent. Lors du refroidissement du troisième substrat thermoconducteur 4 et du quatrième substrat thermoconducteur 5, le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3, et le substrat inorganique fritté, refroidissent également.

[0066] Avantageusement, le procédé comprend une étape de refroidissement actif des substrats thermoconducteurs et du substrat inorganique fritté. Le refroidissement actif peut être effectué par des procédés connus dans la technique. Avantageusement, le refroidissement actif consiste à faire passer un courant de gaz inerte froid sur un ou plusieurs des substrats thermoconducteurs et/ou sur le substrat inorganique fritté. Le gaz inerte peut être tel que décrit ci-dessus.

[0067] La figure 3 représente un mode de réalisation 120 supplémentaire d'un procédé de la présente invention. Avantageusement, des premier 2, deuxième 3, troisième 4 et quatrième 5 substrats thermoconducteurs, et des premier 6 et deuxième 7 conducteurs sont fournis comme décrit dans le procédé représenté sur la figure 2. En outre, l'espace 101 entre le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3 est fourni pour que le substrat inorganique 1 à fritter entre en contact avec le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3.

[0068] Avantageusement, un premier courant électrique 103a est induit dans le deuxième conducteur 7. Avantageusement, le premier courant électrique 102a est généré par une première source d'énergie 103a. La première source d'énergie 103a est avantageusement telle que décrite ci-dessus. Lors de l'induction du premier courant électrique 102a dans le deuxième conducteur 7, le courant 102a traverse le deuxième conducteur 7, ce qui génère des pertes résistives. Avantageusement, les pertes résistives chauffent le quatrième substrat thermoconducteur 5.

[0069] Avantageusement, un second courant électrique 103b est induit dans le premier conducteur 6. Avantageusement, le second courant électrique 102b est généré par une seconde source d'énergie 103b. La seconde source d'énergie 103b est avantageusement telle que décrite ci-dessus. Lors de l'induction du second courant électrique 102b dans le premier conducteur 6, le courant 102b traverse le premier conducteur 6, ce qui génère des pertes résistives. Avantageusement, les pertes résistives chauffent le troisième substrat thermoconducteur 4.

[0070] Avantageusement, le mode de réalisation d'un procédé de la présente invention tel que représenté sur la figure 3 permet de chauffer le troisième substrat thermoconducteur 4 et le quatrième substrat thermoconducteur 5 indépendamment l'un de l'autre. Par conséquent, et avantageusement, le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3 peuvent être chauffés indépendamment l'un de l'autre. Avantageusement, il est possible grâce à ce mode de réalisation d'un procédé selon l'invention de chauffer une première surface du substrat inorganique 1 et une seconde surface du substrat inorganique 1 opposée à la première surface à une vitesse de chauffage différente et/ou à une température différente. Avantageusement, il est possible grâce à ce mode de réalisation d'un procédé de fritter une première surface du substrat inorganique 1 et une seconde surface du substrat inorganique 1 opposée à la première surface à une température différente et/ou pendant une durée différente.

[0071] La figure 4 représente encore un mode de réalisation 130 supplémentaire d'un procédé de la présente invention. Avantageusement, des premier 2, deuxième 3, troisième 4 et quatrième 5 substrats thermoconducteurs, et des premier 6 et deuxième 7 conducteurs sont fournis comme décrit dans le procédé représenté sur la figure 2. En outre, l'espace 101 entre le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3 est fourni pour que le substrat inorganique 1 à fritter entre en contact avec le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3.

[0072] Avantageusement, un courant électrique 102 est induit dans le premier conducteur 6 et le deuxième conducteur 7 par l'intermédiaire d'un troisième conducteur 8 et d'un quatrième conducteur 9. Le courant électrique 102 est avantageusement fourni au moyen d'une source d'énergie 103, comme décrit ci-dessus.

[0073] Avantageusement, le troisième conducteur 8 et le quatrième conducteur 9 présentent une conductivité électrique entre 10^{-3} S/cm et $75 \cdot 10^4$ S/cm. Avantageusement, le troisième conducteur 8 et/ou le quatrième conducteur 9, indépendamment l'un de l'autre, comprennent ou consistent essentiellement en du cuivre, un alliage de cuivre, de l'argent, un alliage d'argent, du tungstène, un alliage de tungstène, du fer, un alliage de fer, ou une combinaison de deux ou plus de ceux-ci.

[0074] Avantageusement, le troisième conducteur 8 est fourni à une extrémité proximale 60 du premier conducteur 6 et à une extrémité proximale 70 du deuxième conducteur. Avantageusement, le troisième conducteur 8 est en contact au moins partiellement, et de préférence entièrement, avec le premier conducteur 6 à son extrémité proximale 60 et/ou est en contact au moins partiellement, et de préférence entièrement, avec le deuxième conducteur 7 à son extrémité proximale 70.

[0075] Avantageusement, le quatrième conducteur 9 est fourni à une extrémité distale 61 du premier conducteur 6 et à une extrémité distale 71 du deuxième conducteur. Avantageusement, le quatrième conducteur 9 est en contact au moins partiellement, et de préférence entièrement, avec le premier conducteur 6 à son extrémité distale 61 et/ou est en contact au moins partiellement, et de préférence entièrement, avec le deuxième conducteur 7 à son extrémité distale 71.

[0076] Avantageusement, les pertes résistives générées lors de l'induction ou de l'application du courant électrique 102 dans le premier conducteur 6 et le deuxième conducteur 7 par l'intermédiaire du troisième conducteur 8 et du quatrième conducteur 9 chauffent uniformément le troisième substrat thermoconducteur 4 et le quatrième substrat thermoconducteur 5. Le troisième substrat thermoconducteur 4 chauffé et le quatrième substrat thermoconducteur 5 chauffé chauffent avantageusement le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3. Avantageusement, le substrat inorganique 1 à fritter est chauffé et fritté au moyen du premier substrat thermoconducteur 2 chauffé et du deuxième substrat thermoconducteur 3 chauffé.

[0077] La figure 5 représente un mode de réalisation 140 supplémentaire d'un procédé de la présente invention. Avantageusement, des premier 2, deuxième 3, troisième 4 et quatrième 5 substrats thermoconducteurs, et des premier 6 et deuxième 7 conducteurs sont fournis comme décrit dans le procédé représenté sur la figure 2. En outre, l'espace 101 entre le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3 est fourni pour que le substrat inorganique 1 à fritter entre en contact avec le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3.

[0078] Avantageusement, un premier courant électrique 102a est induit dans le deuxième conducteur 7 par l'intermédiaire d'une seconde partie 82 d'un troisième conducteur et d'une seconde partie 92 d'un quatrième conducteur. Avantageusement, le courant électrique 102a est fourni au moyen d'une première source d'énergie 103a. La source d'énergie 103a est avantageusement telle que décrite ci-dessus. Avantageusement, la seconde partie 82 du troisième conducteur est fournie à, et en particulier est en contact au moins partiellement avec, une extrémité proximale 70 du deuxième conducteur 7. Avantageusement, la seconde partie 92 du quatrième conducteur est fournie à, et en particulier est en contact au moins partiellement avec, une extrémité distale 71 du deuxième conducteur 7.

[0079] Avantageusement, un second courant électrique 102b est induit dans le premier conducteur 6 par l'intermédiaire d'une première partie 81 d'un troisième conducteur et d'une première partie 91 d'un quatrième conducteur. Avantageusement, le courant électrique 102b est fourni au moyen d'une seconde source d'énergie 103b. La source d'énergie 103b est avantageusement telle que décrite ci-dessus. Avantageusement, la première partie 81 du troisième conducteur est fournie à, et en particulier est en contact au moins partiellement avec, une extrémité proximale 60 du premier conducteur 6. Avantageusement, la première partie 91 du quatrième conducteur est fournie à, et en particulier est en contact au moins partiellement avec, une extrémité distale 61 du premier conducteur 6.

[0080] Avantageusement, les troisième et quatrième conducteurs présentent une conductivité électrique entre 10^{-3} S/cm et $75 \cdot 10^4$ S/cm. Avantageusement, les troisième et quatrième conducteurs comprennent, indépendamment l'un de l'autre, du cuivre, un alliage de cuivre, de l'argent, un alliage d'argent, du tungstène, un alliage de tungstène, du fer, un alliage de fer, ou une combinaison de deux ou plus de ceux-ci.

[0081] Avantageusement, et comme expliqué ci-dessus, la fourniture d'un premier courant électrique 102a et d'un second courant électrique 102b permet de chauffer et de fritter une première surface du substrat inorganique 1 et une seconde surface du substrat inorganique 1 opposée à la première surface indépendamment l'une de l'autre.

[0082] La figure 6 présente encore un autre mode de réalisation des procédés de la présente invention. Avantageusement, des premier 2, deuxième 3, troisième 4 et quatrième 5 substrats thermoconducteurs sont fournis comme sur la représentation d'un procédé de la figure 1. Un substrat inorganique à fritter est fourni dans l'espace 101 entre le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3.

[0083] Avantageusement, au moins le premier substrat thermoconducteur 2 et le deuxième substrat thermoconducteur 3 sont chauffés au moyen d'un rayonnement 10. En variante, ou en plus, au moins le troisième substrat thermoconducteur 4 et le quatrième substrat thermoconducteur 5 sont chauffés au moyen d'un rayonnement 10. Avantageusement, le rayonnement est un rayonnement infrarouge. Le rayonnement peut être fourni au moyen d'une ou de plusieurs sources de rayonnement, en particulier des sources de lumière, par exemple des sources de lumière IR.

[0084] Avantageusement, le substrat inorganique à fritter est fourni par la fourniture d'un mélange, la coulée en film du mélange et avantageusement le déliantage du mélange coulé en film.

[0085] Avantageusement, un mélange est obtenu par l'ajout d'un composé comprenant un ou plusieurs parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux et d'un liant à un solvant.

[0086] Avantageusement, le métal alcalin comprend ou consiste essentiellement en du lithium ou du sodium. Avantageusement, le métal alcalino-terreux comprend ou consiste essentiellement en du magnésium.

[0087] Avantageusement, le solvant comprend un solvant polaire. Des exemples non limitatifs de solvants polaires appropriés comprennent l'isopropanol, le 1-propanol, le 2-propanol, le butanol, l'éthanol, le méthanol, l'acétone, le xylène, la méthyléthylcétone, le toluène, le 1,1,1-trichloroéthane, le chlorohexane, le cyclohexane, et l'eau.

[0088] Des exemples non limitatifs du liant comprennent un polyalcool vinylique, un polyvinylbutyral, un polychlorure de vinyle, un polyuréthane, un butyrate d'acétate de cellulose, les esters de polyacrylate, un polytétrafluoroéthylène, les polycarbonates de propylène, un acétate de chlorure de vinyle, une méthylcellulose, et une éthylcellulose.

[0089] Facultativement, le mélange peut comprendre un ou plusieurs autres composés, tels que, sans s'y limiter, un plastifiant, un dispersant (c'est-à-dire un tensioactif).

[0090] Des exemples non limitatifs de plastifiant comprennent les (poly)propylèneglycols, les (poly)éthylèneglycols, les phtalates de butyle et de benzyle, le stéarate de butyle, les mélanges d'esters phtalates, les polycarbonates de propylène, le phosphate de tricrésyle, et les triéthylèneglycols.

[0091] Des exemples non limitatifs de dispersant comprennent un polyvinylbutyral, les esters de phosphate, un éthoylate, les hydrocarbures aliphatiques, l'acide linoléique, un polyisobutylène, un polyéthylèneglycol, le sulfosuccinate de sodium, et le 2-amino-2-méthyl-1-propanol.

[0092] Facultativement, et avantageusement, le mélange peut comprendre en outre un ou plusieurs parmi un carbonate, un oxyde, un oxyde de tungstène, ou un oxyde de zirconium du métal alcalin et/ou du métal alcalino-terreux compris dans le premier mélange et/ou le second mélange, respectivement. Un exemple particulier d'un tel composé est un carbonate de métal alcalin ou un carbonate de métal alcalino-terreux. Par exemple, quand le mélange comprend du lithium, le mélange peut comprendre du carbonate de lithium (Li_2CO_3).

[0093] Avantageusement, quand le mélange comprend un ou plusieurs d'un tel composé, le composé est présent en une quantité située entre 0,1 % et 10 % en poids, de préférence entre 0,5 % et 9 % en poids, de manière davantage préférée entre 1 % et 8 % en poids, comme entre 2 % et 7 % en poids, par exemple entre 2,5 % et 5 % en poids, sur la base du poids total du mélange.

[0094] Avantageusement, le mélange est obtenu en mélangeant les composants, par exemple, par broyage à billes ou au moyen d'autres techniques connues dans la technique.

[0095] Le mélange peut être sous la forme d'une bouillie, d'une suspension (c'est-à-dire une solution en suspension), d'une solution, ou d'une dispersion.

[0096] Avantageusement, le mélange est coulé en film comme expliqué ci-dessus, pour ainsi obtenir une structure crue. Avantageusement, la structure crue est déliantée comme expliqué ci-dessus.

[0097] Avantageusement, les procédés de l'invention permettent de produire des substrats inorganiques (frittés) ayant une porosité qui peut varier en fonction de l'application ou de l'utilisation du substrat inorganique (fritté). En particulier, de tels substrats inorganiques (frittés) peuvent être obtenus en fournissant le substrat inorganique à fritter par un mélange, une coulée en film et avantageusement un déliantage comme expliqué ci-dessus.

[0098] Les inventeurs ont découvert de manière inattendue que le frittage des substrats inorganiques (à fritter) fournis par un mélange, une coulée en film et avantageusement un déliantage comme expliqué ci-dessus selon les procédés de l'invention permet d'obtenir des substrats inorganiques frittés denses (c'est-à-dire présentant une porosité de 40 % ou moins), poreux (c'est-à-dire présentant une porosité d'au moins 40 %, telle que mesurée par tomographie par rayons X) ou présentant un gradient de porosité (c'est-à-dire une porosité qui varie dans toute l'épaisseur du substrat inorganique (fritté)) d'un seul (c'est-à-dire ayant la même composition) substrat inorganique à fritter.

[0099] En d'autres termes, les inventeurs ont découvert de manière inattendue qu'un composé porogène n'a pas nécessairement besoin d'être ajouté au mélange pour pouvoir produire ou fabriquer un substrat inorganique fritté poreux. Par conséquent et avantageusement, le mélange ne comprend pas de composé porogène.

[0100] Avantageusement, un substrat inorganique (fritté) poreux peut être obtenu en chauffant le substrat inorganique à une température entre 750 °C et 1400 °C pendant une durée située entre 1 s et 200 s.

[0101] Avantageusement, un substrat inorganique fritté présentant un gradient de porosité peut être obtenu en chauffant le substrat inorganique selon le procédé présenté, par exemple, sur les figures 3 et 5, c'est-à-dire en induisant un premier courant électrique 102a et un second courant électrique 102b indépendamment l'un de l'autre.

[0102] Un exemple préféré de substrat inorganique fritté présentant un gradient de porosité est un substrat inorganique à bicouche poreuse-dense, c'est-à-dire un substrat inorganique ayant sur une surface ou un côté une porosité d'au moins 40 % (c'est-à-dire poreux) et sur la surface ou le côté opposé une porosité d'au plus 40 % (c'est-à-dire dense). Avantageusement, l'épaisseur de la couche dense et l'épaisseur de la couche poreuse peuvent être modifiées en faisant varier les conditions de chauffage et de frittage des deux côtés, en particulier la vitesse de chauffage, la température et/ou la durée du frittage.

[0103] Facultativement, un composé porogène peut être ajouté au mélange quand un substrat inorganique ayant une porosité élevée doit être obtenu. Quand un composé porogène est utilisé, le mélange comprend avantageusement entre 20 % en volume et 90 % en volume du composé porogène, de préférence entre 30 % en volume et 80 % en volume, de manière davantage préférée entre 50 % en volume et 75 % en volume.

[0104] Des exemples non limitatifs du composé porogène comprennent les matériaux organiques de synthèse, tels qu'un polyméthacrylate de méthyle (PMMA), un polychlorure de vinyle, un polystyrène, un polyoxyde d'éthylène, un polyvinylbutyral, un PMMA-polyéthylèneglycol. Avantageusement, de tels matériaux organiques de synthèse se présentent sous la forme de billes ou de sphères. D'autres exemples non limitatifs du composé porogène comprennent les résines phénoliques, les gels polymères, un acétate de cellulose, les composés organiques naturels tels que le saccharose, une dextrine, un amidon, l'eau et les sels d'huiles d'émulsion (par exemple, NaCl , BaSO_4 , SrSO_4 , K_2SO_4), et les cermets (par exemple ZnO , SiO_2). Un exemple préféré du composé porogène est un PMMA.

[0105] Les procédés de frittage de l'invention peuvent être utilisés pour produire un électrolyte à l'état solide comprenant un ou plusieurs parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux. Avantageusement, le SSE comprend un métal alcalin. Avantageusement, le métal alcalin comprend un ou plusieurs éléments parmi le lithium, le sodium ou le potassium. Avantageusement, quand le matériau alcalin comprend du lithium, le lithium est présent sous la forme d'une structure de type grenat de lithium. Avantageusement, la structure de type grenat de lithium est un oxyde de lithium-lanthane-zirconium (LLZO). En d'autres termes, le SSE obtenu par les procédés de l'invention comprend avantageusement du LLZO.

[0106] Le SSE peut être un SSE monocouche, dans lequel la monocouche est avantageusement une couche dense, c'est-à-dire une couche présentant une porosité d'au plus 40 %, ou une couche poreuse, c'est-à-dire une couche présentant une porosité de 40 % ou plus, telle que mesurée par tomodynamométrie.

[0107] En variante, le SSE peut être un électrolyte multicouche à l'état solide. Un „SSE multicouche“, au sens de la présente invention, comprend n'importe quel SSE ayant au moins deux couches, comme trois, quatre, cinq couches ou plus. Avantageusement, l'électrolyte multicouche à l'état solide comprend une alternance de couches denses et de couches poreuses. Par exemple, quand le nombre de couches est de deux, le SSE multicouche comprend une couche dense adjacente à une couche poreuse. Par exemple, quand le nombre de couches est de trois, le SSE multicouche peut comprendre une séquence d'une couche dense, d'une couche poreuse et d'une couche dense, ou une séquence d'une couche poreuse, d'une couche dense et d'une couche poreuse.

[0108] Un avantage d'un tel électrolyte multicouche à l'état solide est, en plus d'une conductivité ionique élevée et d'une stabilité par rapport aux tensions élevées, qu'il est ininflammable. Par conséquent, un SSE sûr est ainsi fourni. Un tel SSE multicouche est en outre capable de réduire, voire d'inhiber ou d'éviter, la formation de dendrites du métal alcalin ou du métal alcalino-terreux, en particulier du lithium. Ceci réduit fortement le risque de court-circuit dans la batterie à l'état solide (SSB) comprenant un tel SSE, et améliore ainsi la sécurité de la SSB.

Exemples

Exemple 1

[0109] Un substrat poreux de référence et un substrat poreux de l'invention ont été préparés, la différence entre les deux était le procédé de frittage. Tout d'abord, un mélange a été préparé en mélangeant 3 g de $\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO dopé à l'aluminium, ou Al-LLZO), 0,075 g de Li_2CO_3 (2,5 % en poids du mélange), 0,56 ml de plastifiant, 0,59 g de tensioactif et 2,07 g de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) en tant que composé porogène et 5,9 ml de solvant comprenant 5 % en volume d'isopropanol, 87 % en volume d'éthanol et 8 % en volume de 1-propanol avec une spatule, suivi d'un broyage à billes pendant 18 heures à 165 tr/min. Une solution de liant a été préparée en ajoutant 3 g de polyvinylbutyral à 8,89 ml d'isopropanol. 2,51 g de la solution de liant ont été ajoutés au mélange (une suspension), suivi d'un autre broyage à billes pendant 2 heures à 200 tr/min.

[0110] Le mélange a été coulé en film par coulée en bande sur un substrat de verre. Cela a été effectué deux fois, pour obtenir deux structures crues (c'est-à-dire une pour chaque procédé de frittage). Les structures crues obtenues ont été conservées pendant 1 heure dans les conditions ambiantes pour permettre l'évaporation du solvant, puis ont été retirées du substrat de verre.

[0111] Les structures crues ont ensuite été placées entre deux plaques d'alumine. Le déliantage des structures crues a été effectué à 600 °C à l'air pour éliminer complètement les solvants (températures d'évaporation d'au plus 150 °C), le PMMA (vers 350 °C) et les composés organiques résiduels, tels que les liants et les plastifiants (à environ 600 °C).

[0112] Un substrat LLZO (fritté) de référence a été produit en plaçant une première structure crue entre deux feuilles de graphite, prises en sandwich entre deux plaques de carbone. Le frittage a été effectué sous une atmosphère d'azote à 1250 °C pendant 30 secondes.

[0113] Les images prises au MEB de la section transversale (figures 7A et 7B, à différents grossissements) du substrat LLZO fritté de référence obtenu montrent clairement que le substrat LLZO fritté de référence ainsi obtenu n'était pas plat, mais fortement incurvé. Quelques fissures ont également été observées. Les images prises au MEB ont été enregistrées au moyen d'un microscope de table Hitachi TM3030Plus avec une tension d'accélération de 10 kV.

[0114] Des résultats similaires ont également été obtenus par frittage dans le même montage, sous une atmosphère d'azote à des températures comprises entre 1000 °C et 1250 °C pendant une durée située entre 30 secondes et 120 secondes.

[0115] Un substrat LLZO (fritté) de l'invention a été obtenu en plaçant la seconde structure crue entre deux feuilles de carbone, qui ont ensuite été prises en sandwich entre deux plaques de nitrure de bore, suivi de leur insertion entre deux feutres de carbone. Les extrémités proximale et distale des deux feutres de carbone en tant que conducteurs ont ensuite été serrées entre deux conducteurs en cuivre. Une source d'énergie CA/CC (alimentation en courant continu Aim-TTi CPX400DP Dual 420 watts PowerFlex) a été utilisée pour induire un courant électrique dans les électrodes de cuivre et donc dans les feutres de carbone. Le frittage a été effectué dans une boîte à gants remplie d'argon. La température de frittage a été surveillée par une caméra IR (pyromètre MAURER KTRD 4085-1). Le courant électrique était appliqué aux

feutres de carbone par l'intermédiaire des électrodes de cuivre. Le frittage a été effectué à 1200 °C pendant 90 secondes et la vitesse de chauffage était d'approximativement 70 °C/s.

[0116] Ensuite, les substrats LLZO frittés ont été traités thermiquement à l'air à 600 °C pendant 30 minutes pour éliminer les résidus de graphite de la surface du LLZO, suivi d'un traitement thermique à 900 °C pendant 10 minutes sous une atmosphère d'argon pour éliminer toute contamination issue de la présence du Li_2CO_3 ou du LiOH sur la surface du LLZO.

[0117] Les images prises au MEB de la section transversale (figures 8A et 8B, à différents grossissements) du substrat LLZO fritté de l'invention obtenu montrent clairement que le substrat LLZO fritté de l'invention était sensiblement plat. Des résultats similaires ont également été obtenus par frittage dans les mêmes appareil et montage à des températures entre 1000 °C et 1250 °C pendant une durée située entre 30 secondes et 120 secondes.

[0118] La figure 9A montre une image prise au MEB de la coupe transversale du substrat LLZO délianté avant le frittage, qui comprend des pores clairs. La figure 9B montre une image prise au MEB de la section transversale du substrat LLZO délianté après frittage. Des pores sont clairement visibles.

Exemple 2

[0119] Un substrat inorganique à bicouche dense-poreux a été préparé. Un premier mélange a été préparé en mélangeant 3 g de $\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO dopé à l'aluminium, ou Al-LLZO), 0,15 g de Li_2CO_3 (2,5 % en poids du mélange), 0,56 ml de plastifiant, 0,59 g de tensioactif et 5,9 ml de solvant comprenant 5 % en volume d'isopropanol, 87 % en volume d'éthanol et 8 % en volume de 1-propanol avec une spatule, suivi d'un broyage à billes pendant 18 heures à 165 tr/min. Une solution de liant a été préparée en ajoutant 3 g de polyvinylbutyral à 8,89 ml d'isopropanol. 2,51 g de la solution de liant ont été ajoutés au mélange (une suspension), suivi d'un autre broyage à billes pendant 2 heures à 200 tr/min.

[0120] Un deuxième mélange a été préparé en mélangeant 3 g de $\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO dopé à l'aluminium, ou Al-LLZO), 0,015 g de Li_2CO_3 (2,5 % en poids du mélange), 0,56 ml de plastifiant, 0,59 g de tensioactif et 2,07 g de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) en tant que composé porogène et 5,9 ml de solvant comprenant 5 % en volume d'isopropanol, 87 % en volume d'éthanol et 8 % en volume de 1-propanol avec une spatule, suivi d'un broyage à billes pendant 18 heures à 165 tr/min. Une solution de liant a été préparée en ajoutant 3 g de polyvinylbutyral à 8,89 ml d'isopropanol. 2,51 g de la solution de liant ont été ajoutés au mélange (une suspension), suivi d'un autre broyage à billes pendant 2 heures à 200 tr/min.

[0121] Le premier mélange a été coulé en film par coulée en bande sur un substrat de verre. Après 60 secondes, le second mélange a été coulé en bande sur le premier mélange (c'est-à-dire une coulée en bande séquentielle). La structure crue obtenue a été conservée pendant 1 heure dans les conditions ambiantes pour permettre l'évaporation des solvants, puis a été retirée du substrat de verre.

[0122] La structure crue a ensuite été placée entre deux plaques d'alumine. Le déliantage de la structure crue a été effectué à 600 °C à l'air pour éliminer complètement les solvants (températures d'évaporation d'au plus 150 °C), le PMMA (vers 350 °C) et les composés organiques résiduels, tels que les liants et les plastifiants (à environ 600 °C).

[0123] La structure crue déliantée a ensuite été placée entre deux feuilles de carbone, qui ont été placées entre deux plaques de nitrure de bore, suivi de leur insertion entre deux feutres de carbone. Les feutres de carbone ont ensuite été serrés entre deux électrodes de cuivre. Une source d'alimentation en courant continu a été utilisée, et le frittage a été effectué dans une boîte à gants remplie d'argon. Le courant électrique a été appliqué aux feutres de carbone par l'intermédiaire des électrodes de cuivre, ce qui a entraîné un chauffage ultrarapide des feutres de carbone. Le frittage a été effectué à 1200 °C pendant approximativement 90 secondes, et la vitesse de chauffage était approximativement de 60 °C/s.

[0124] Ensuite, les substrats LLZO frittés ont été traités thermiquement à l'air à 600 °C pendant 30 minutes pour éliminer les résidus de graphite de la surface du LLZO, suivi d'un traitement thermique à 900 °C pendant 10 minutes sous une atmosphère d'argon pour éliminer toute contamination issue de la présence du Li_2CO_3 ou du LiOH sur la surface du LLZO.

[0125] La figure 10A montre une image prise au MEB du substrat LLZO bicouche délianté avant frittage, comprenant une couche dense 200 et une couche poreuse 201. La figure 10B montre l'image prise au MEB du substrat LLZO délianté après frittage. La couche dense frittée 202 et la couche poreuse frittée 203 sont clairement visibles.

[0126] La couche poreuse a été analysée pour déterminer son degré de porosité et la taille des pores par tomodynamométrie. La porosité variait entre 40 % et 55 % à l'intérieur de la couche poreuse, et les pores avaient une taille entre 1 µm et 9 µm. Des mesures par tomodynamométrie ont été réalisées sur le dispositif de balayage EasyTom XL Ultra 230-160 micro/nano-CT (RX Solutions, Chavanod France). Le dispositif de balayage fonctionnait à 90 kV et à un courant de 160 µA. Les échantillons ont été balayés à 360° avec un pas de rotation de 0,2° et une moyenne de trame de 10. La résolution nominale a été fixée à une taille de voxel de 850 nm. La reconstruction de l'image a été effectuée à l'aide du logiciel de tomodynamométrie X-Act (RX Solutions, Chavanod, France).

Exemple 3

[0127] Pour démontrer la capacité des procédés de frittage de la présente divulgation à produire des structures inorganiques denses et des structures inorganiques poreuses à partir des mêmes matières premières, et sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un composé porogène, un mélange a été préparé en mélangeant 3 g de $\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO dopé à l'aluminium, ou Al-LLZO), 0,075 g de Li_2CO_3 (2,5 % en poids du mélange), 0,408 ml de plastifiant, 0,43 g de tensioactif et 4,3 ml de solvant comprenant 5 % en volume d'isopropanol, 87 % en volume d'éthanol et 8 % en volume de 1-propanol avec une spatule, suivi d'un broyage à billes pendant 18 heures à 165 tr/min. Une solution de liant a été préparée en ajoutant 3 g de polyvinylbutyral à 8,89 ml d'isopropanol. 1,83 g de la solution de liant a été ajouté au mélange (une suspension), suivi d'un autre broyage à billes pendant 2 heures à 200 tr/min.

[0128] Le mélange a ensuite été coulé en bande par une racle avec une ouverture de 300 μm sur un substrat de verre. Le substrat cru a été laissé à sécher pendant 30 minutes à l'air ambiant et a été retiré du substrat de verre.

[0129] La structure crue a ensuite été placée entre deux plaques d'alumine et chauffée à 200 °C à l'air pendant 2 heures pour éliminer le solvant, suivi d'un déliantage à l'air à 600 °C pendant 2 heures.

[0130] La structure crue déliantée a ensuite été placée entre deux feuilles de graphite, qui ont été placées entre deux plaques de nitrure de bore, suivi de leur insertion entre deux feutres de carbone. Les feutres de carbone ont ensuite été serrés à leur extrémité proximale et à leur extrémité distale entre deux électrodes de cuivre. Une source d'alimentation en courant continu a été utilisée, et le frittage a été effectué dans une boîte à gants remplie d'argon. Le courant électrique a été appliqué aux feutres de carbone par l'intermédiaire des électrodes de cuivre, ce qui a entraîné un chauffage ultrarapide des feutres de carbone. Le frittage a été effectué à 1200 °C pendant différentes durées entre 10 secondes et 90 secondes.

[0131] Ensuite, les substrats LLZO frittés ont été traités thermiquement à l'air à 600 °C pendant 30 minutes pour éliminer les résidus de graphite de la surface du LLZO, suivi d'un traitement thermique à 900 °C pendant 10 minutes sous une atmosphère d'argon pour éliminer toute contamination issue de la présence du Li_2CO_3 ou du LiOH sur la surface du LLZO.

[0132] La figure 11A montre une image prise au MEB de la section transversale de la membrane de LLZO obtenue après frittage à 1200 °C pendant 10 secondes. La porosité était de 44 %, telle que déterminée par tomodynamométrie. En d'autres termes, une membrane poreuse de LLZO a été obtenue. Les figures 11B, 11C, 11D et 11E montrent une image prise au MEB de la section transversale des membranes de LLZO obtenues après frittage à 1200 °C pendant 40 secondes, 50 secondes, 70 secondes et 90 secondes, respectivement, présentant respectivement une porosité de 34 %, 21 %, 16 % ou 8 %. En d'autres termes, des membranes denses de LLZO ont été obtenues pour ces durées de frittage.

[0133] La même structure crue de LLZO déliantée a été frittée selon le profil représenté sur la figure 12A, indiquant une température de frittage de 1225 °C et une durée de frittage de 27 secondes. La figure 12B montre une image prise au MEB de la section transversale de la membrane de LLZO après frittage, et présente une porosité de 27 %, c'est-à-dire une membrane dense de LLZO.

[0134] La même structure crue de LLZO déliantée a également été frittée selon le profil représenté sur la figure 13A, indiquant une température de frittage de 1225 °C et une durée de frittage de 120 secondes. La figure 13B montre une image prise au MEB de la section transversale de la membrane de LLZO après frittage, et présente une porosité de 2 %, c'est-à-dire une membrane de LLZO totalement dense.

Exemple 4

[0135] Pour déterminer la conductivité des ions de lithium (Li-ion) des membranes de LLZO obtenues par les procédés de frittage de l'invention, une membrane de LLZO totalement dense a été préparée selon l'exemple 3. Le substrat de LLZO avait une masse volumique qui était de 95 % à 98 % de la masse volumique théorique de 5,1 g/cm³. Le substrat a ensuite été recouvert d'électrodes en or (Au) de 100 nm d'épaisseur au total (chaque électrode ayant une épaisseur de 50 nm), par évaporation thermique.

[0136] Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées sur le substrat dense de LLZO en utilisant une gamme de fréquences de 1 MHz à 0,1 Hz avec une amplitude sinusoïdale de 10 mV. La conductivité ionique a été calculée à partir d'une valeur $\text{Re}(Z)$ de 20 $\Omega \text{ cm}^2$ (résistance volumique et intergranulaire), de l'épaisseur de la membrane de LLZO (38 μm) et du diamètre des électrodes en Au de 50 nm évaporées thermiquement de manière symétrique (5 mm). La conductivité ionique ainsi obtenue était de $1,9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$.

Exemple 5

[0137] Pour évaluer les performances électrochimiques d'une couche poreuse obtenue selon l'invention par rapport au placage/décapage au lithium, un élément de batterie symétrique ayant une anode en lithium métallique et une cathode en lithium métallique, et une unique couche poreuse, a été préparé. Une couche poreuse telle qu'obtenue dans l'exemple 1 a été utilisée. L'élément de batterie symétrique a été préparé par évaporation thermique de lithium métallique de 200 nm (au moyen d'un évaporateur thermique Covap) suivie d'un pressage isostatique à froid (au moyen d'une presse isostatique à froid PW 100 EH) de la feuille de lithium sur la couche poreuse à environ 71 MPa pendant 5 minutes des deux côtés de la couche poreuse de LLZO. Cela a permis l'imprégnation du lithium jusqu'à approximativement 15 μm dans la couche poreuse. Cela correspondait à une capacité surfacique d'approximativement 1,5 mAh/cm².

[0138] La densité de courant critique (CCD) pouvant être obtenue de l'élément de batterie symétrique, c'est-à-dire la densité de courant à laquelle la propagation de dendrites/filaments de Li commence, a été déterminée par des expériences de cyclage galvanostatique à différentes densités de courant entre 0,1 mA/cm² et 8 mA/cm². La densité de courant a été augmentée de 0,1 à 1,5 mA/cm² avec un pas de 0,1 mA/cm², de 1,5 à 3 mA/cm² avec un pas de 0,5 mA/cm², et de 3 à 10 mA/cm² avec un pas de 1 mA/cm², en transférant la même quantité de Li pour chaque demi-cycle (0,1 mAh/cm², c'est-à-dire la limitation de capacité surfacique appliquée pendant le test). Les tests ont été effectués à température ambiante sans appliquer de pression par superposition. La figure 14 présente les résultats, indiquant que les éléments symétriques ayant une unique couche poreuse présentaient une densité de courant critique élevée allant jusqu'à 1,7 mA/cm².

[0139] Des expériences de cyclage galvanostatique ont été effectuées à une densité de courant constante de 0,1 mA/cm² avec une limite de capacité surfacique de 0,1 mAh/cm² par demi-cycle. Les résultats sont présentés sur la figure 15. Une grande stabilité en cyclage des éléments pendant environ 100 h et une polarisation de tension relativement basse de 30 à 45 mV pendant le cyclage ont été observées.

Nomenclature

[0140]

1	substrat inorganique
2	premier substrat thermoconducteur
3	deuxième substrat thermoconducteur
4	troisième substrat thermoconducteur
5	quatrième substrat thermoconducteur
6	premier conducteur
7	deuxième conducteur
8	troisième conducteur
9	quatrième conducteur
10	source de lumière infrarouge (IR)
60	extrémité proximale du premier conducteur
61	extrémité distale du premier conducteur
70	extrémité proximale du deuxième conducteur
71	extrémité distale du deuxième conducteur
81	(première partie du) troisième conducteur
82	(seconde partie du) troisième conducteur
91	(première partie du) quatrième conducteur
92	(seconde partie du) quatrième conducteur
100	agencement schématique de frittage
101	espace entre les premier et deuxième substrats thermoconducteurs
102	moyen pour induire un courant électrique
102a	moyen pour induire un courant électrique
102b	moyen pour induire un courant électrique
110	agencement schématique de frittage
120	agencement schématique de frittage
130	agencement schématique de frittage
140	agencement schématique de frittage
150	agencement schématique de frittage
200	couche dense avant frittage
201	couche poreuse avant frittage
202	couche dense frittée
203	couche poreuse frittée

Revendications

1. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté, comprenant :
 - la fourniture d'un substrat inorganique (1) à fritter,
 - la fourniture du substrat inorganique (1) entre un premier substrat thermoconducteur (2) et un deuxième substrat thermoconducteur (3), dans lequel le premier substrat thermoconducteur (2) et le deuxième substrat thermoconducteur (3) comprennent du carbone,
 - la fourniture du premier substrat thermoconducteur (2) et du deuxième substrat thermoconducteur (3) et du substrat inorganique (1) entre un troisième substrat thermoconducteur (4) et un quatrième substrat thermoconducteur (5),
 - le chauffage du troisième substrat thermoconducteur (4) et/ou du quatrième substrat thermoconducteur (5) à une vitesse de chauffage d'au moins 50 °C/s jusqu'à une température entre 750 °C et 1400 °C, de préférence entre 900 °C et 1250 °C, pour ainsi chauffer le premier substrat thermoconducteur (2) et/ou le deuxième substrat thermoconducteur (3), respectivement, et

- le frittage du substrat inorganique (1) en chauffant le substrat inorganique (1) à une température entre 750 °C et 1400 °C, de préférence entre 900 °C et 1250 °C avec le premier substrat thermoconducteur (2) chauffé et/ou le deuxième substrat thermoconducteur (3) chauffé, caractérisé en ce que le troisième substrat thermoconducteur (4) et le quatrième substrat thermoconducteur (5) comprennent, indépendamment l'un de l'autre, un ou plusieurs nitrures métalliques et/ou oxydes métalliques.
- 2. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon la revendication 1, dans lequel le troisième substrat thermoconducteur (4) et le quatrième substrat thermoconducteur (5) comprennent, indépendamment l'un de l'autre, un ou plusieurs nitrures métalliques monocristallins et/ou oxydes métalliques monocristallins.
- 3. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le nitrure métallique comprend un nitrure de bore et/ou un nitrure d'aluminium.
- 4. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'oxyde métallique comprend une alumine tel qu'un saphir.
- 5. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le troisième substrat thermoconducteur (4) et le quatrième substrat thermoconducteur (5) sont chauffés, et dans lequel le troisième substrat thermoconducteur (4) et le quatrième substrat thermoconducteur (5) sont chauffés indépendamment l'un de l'autre.
- 6. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre la fourniture du troisième substrat thermoconducteur (4) et du quatrième substrat thermoconducteur (5), du premier substrat thermoconducteur (2) et du deuxième substrat thermoconducteur (3), et du substrat inorganique (1) entre un premier conducteur (6) et/ou un deuxième conducteur (7), de préférence dans lequel le premier conducteur (6) et le deuxième conducteur (7) comprennent du carbone.
- 7. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon la revendication 6, dans lequel le chauffage du troisième substrat thermoconducteur (4) et/ou du quatrième substrat thermoconducteur (5) comprend l'induction d'un courant électrique (102, 102a, 102b) dans le premier conducteur (6) et/ou le deuxième conducteur (7), pour ainsi chauffer le troisième substrat thermoconducteur (4) et/ou le quatrième substrat thermoconducteur (5).
- 8. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon la revendication 7, dans lequel le courant électrique est induit (102, 102a, 102b) dans le premier conducteur (6) et/ou le deuxième conducteur (7) par
 - la fourniture d'un troisième conducteur (8, 81, 82) à une extrémité proximale (60) du premier conducteur (6) et/ou à une extrémité proximale (70) du deuxième conducteur (7), de préférence dans lequel le troisième conducteur (8, 81, 82) comprend un ou plusieurs éléments parmi le cuivre et le tungstène,
 - la fourniture d'un quatrième conducteur (9, 91, 92) à une extrémité distale (61) du premier conducteur (6) et/ou à une extrémité distale (71) du deuxième conducteur (7), de préférence dans lequel le quatrième conducteur (9, 91, 92) comprend un ou plusieurs éléments parmi le cuivre et le tungstène, et
 - l'induction d'un courant électrique (102, 102a, 102b) dans le troisième conducteur (8, 81, 82) et le quatrième conducteur (9, 91, 92), pour ainsi induire le courant électrique (102, 102a, 102b) dans le premier conducteur (6) et/ou le deuxième conducteur (7).
- 9. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le troisième substrat thermoconducteur (4) et/ou le quatrième substrat thermoconducteur (5) sont chauffés au moyen d'un rayonnement infrarouge IR.
- 10. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon les revendications 9 et 6, dans lequel le chauffage du troisième substrat thermoconducteur (4) et/ou du quatrième substrat thermoconducteur (5) au moyen d'un rayonnement infrarouge IR comprend le chauffage du premier conducteur (6) et/ou du deuxième conducteur (7) au moyen d'un rayonnement infrarouge IR, pour ainsi chauffer le troisième substrat thermoconducteur (4) et/ou le quatrième substrat thermoconducteur (5), respectivement.
- 11. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le chauffage et le frittage sont effectués en présence d'un gaz inerte.
- 12. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la fourniture du substrat inorganique (1) à fritter comprend :
 - l'ajout d'un composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux et d'un liant à un solvant, pour ainsi obtenir un mélange ;
 - la coulée en film du mélange, pour ainsi obtenir une structure crue, et
 - le déliantage de la structure crue, pour ainsi éliminer au moins partiellement le liant et le solvant, pour ainsi obtenir le substrat inorganique (1).
- 13. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon la revendication 12 dans lequel le substrat inorganique (1) est chauffé à une température entre 750 °C et 1400 °C pendant une durée entre 1 s et 200 s pour obtenir un substrat inorganique fritté présentant une porosité d'au moins 40 % telle que mesurée par tomographie.

14. Procédé de production d'un substrat inorganique fritté selon la revendication 12 dans lequel le troisième substrat thermoconducteur (4) et le quatrième substrat thermoconducteur (5) sont chauffés à une température différente et/ou pendant une durée différente, pour ainsi chauffer une première surface du substrat inorganique (1) et une seconde surface du substrat inorganique (1) opposée à la première surface à une température différente et/ou pendant une durée différente, dans lequel la température est entre 750 °C et 1400 °C et la durée entre 1 s et 200 s pour obtenir un substrat inorganique fritté présentant une première porosité au niveau de ladite première surface et une seconde porosité différente de la première porosité au niveau de ladite seconde surface.
15. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 14, pour produire un électrolyte inorganique à l'état solide.

Fig. 1

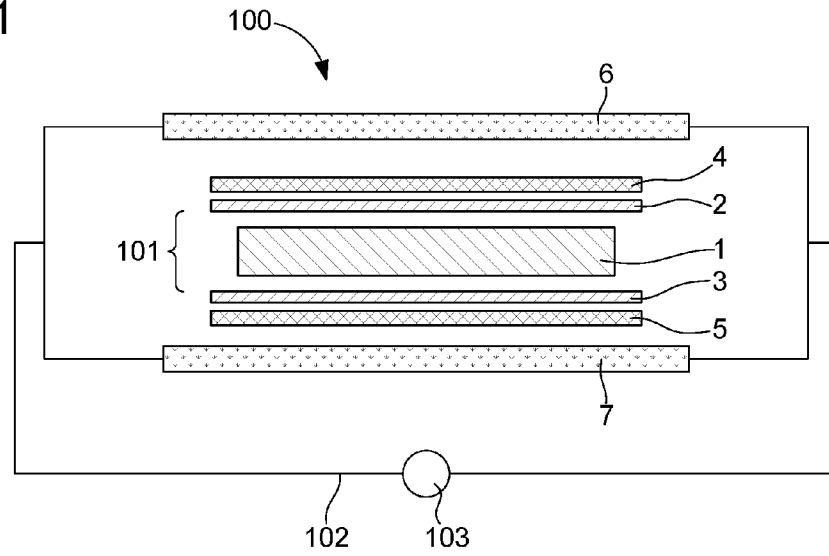


Fig. 2

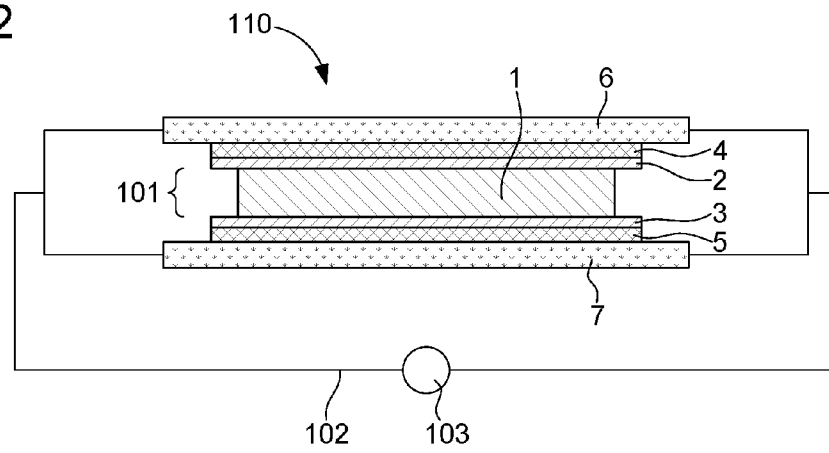


Fig. 3

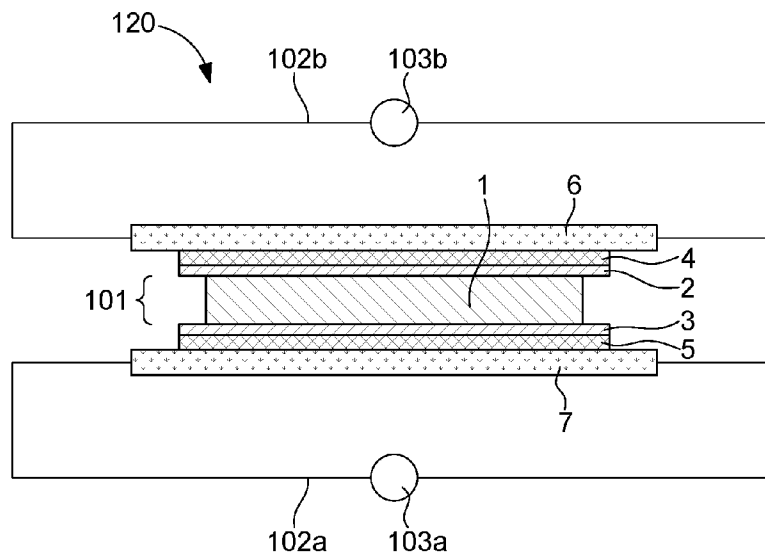


Fig. 4

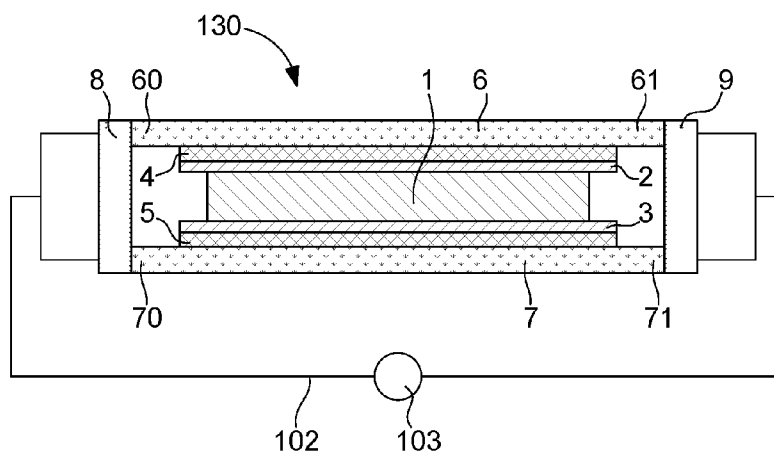


Fig. 5

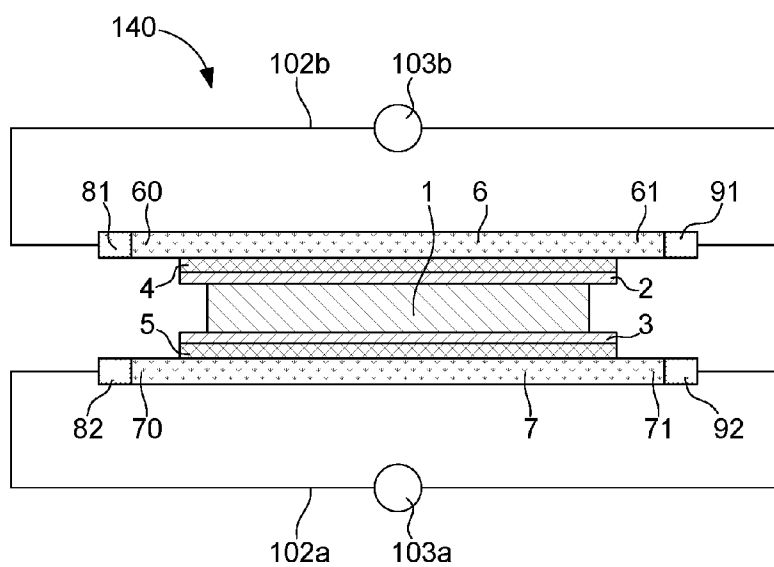


Fig. 6

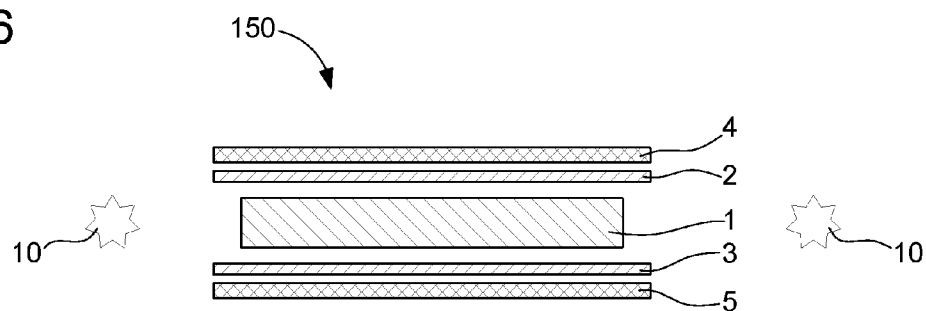


Fig. 7A

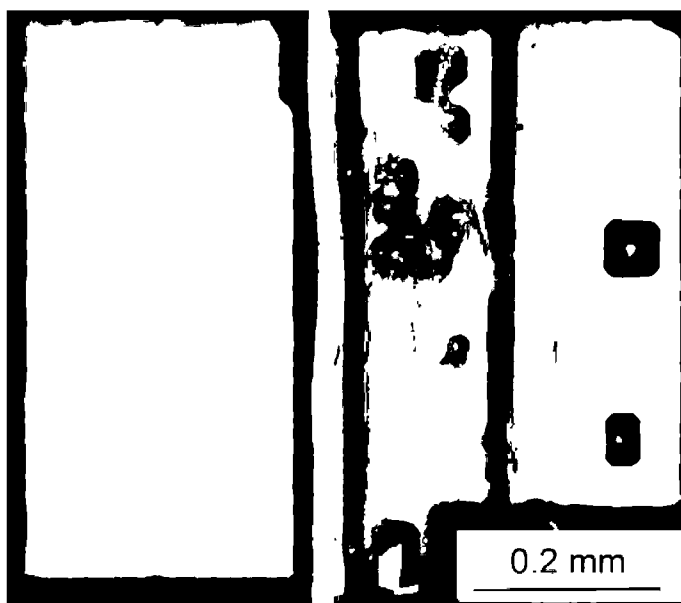


Fig. 7B

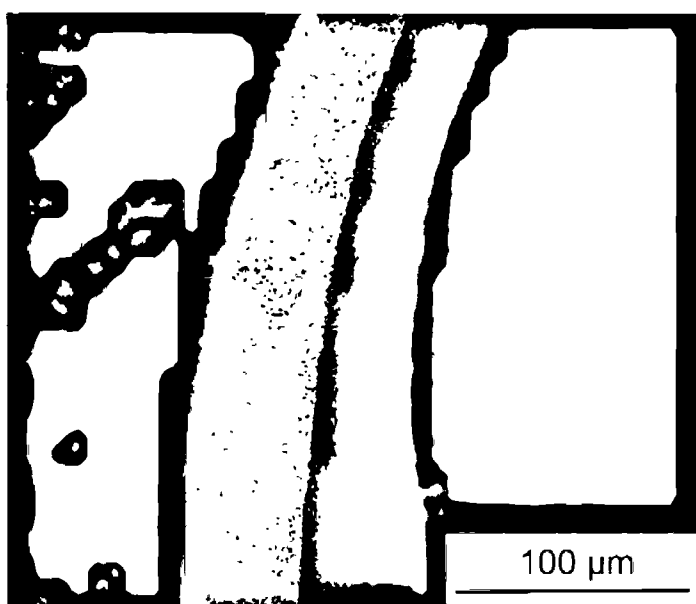


Fig. 8A

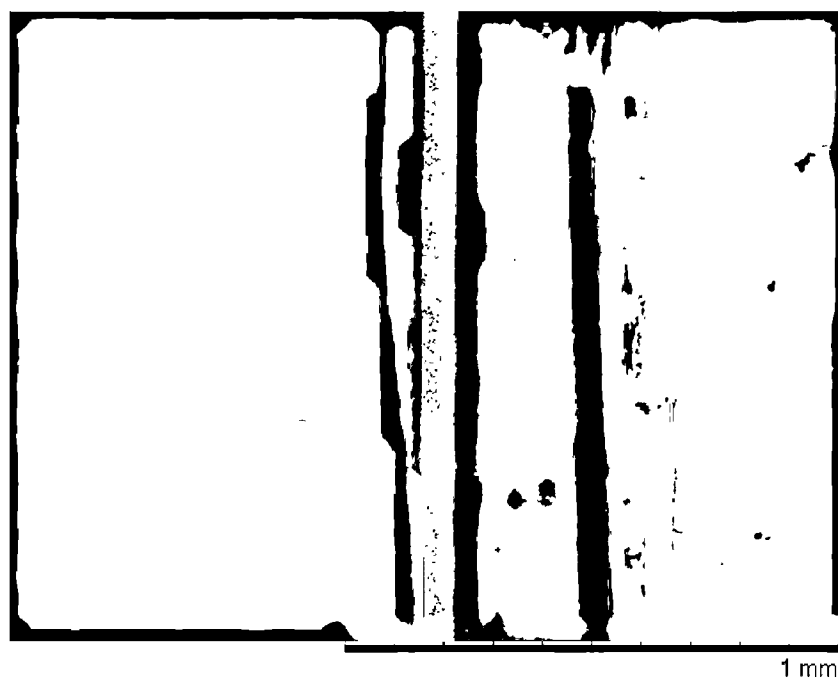


Fig. 8B

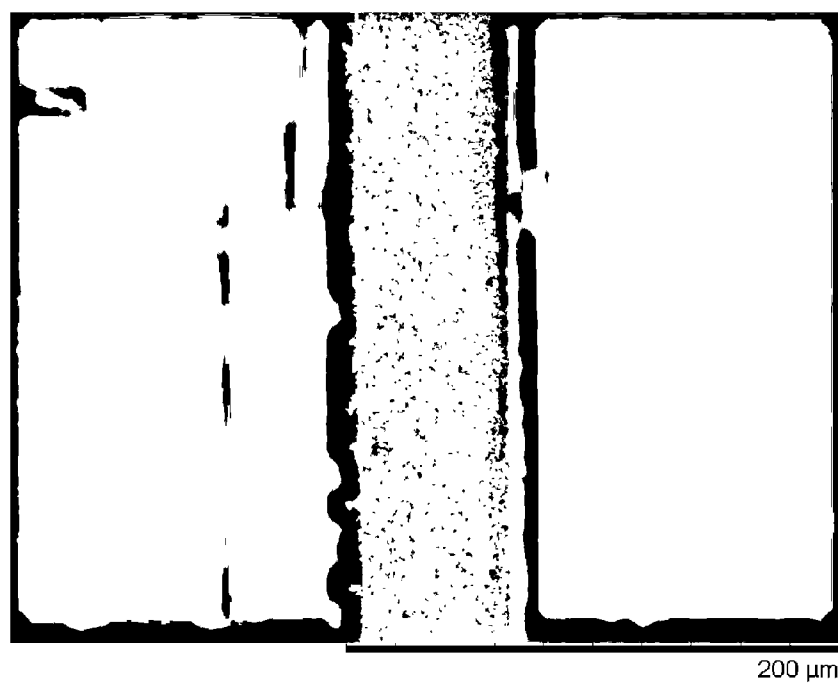


Fig. 9A

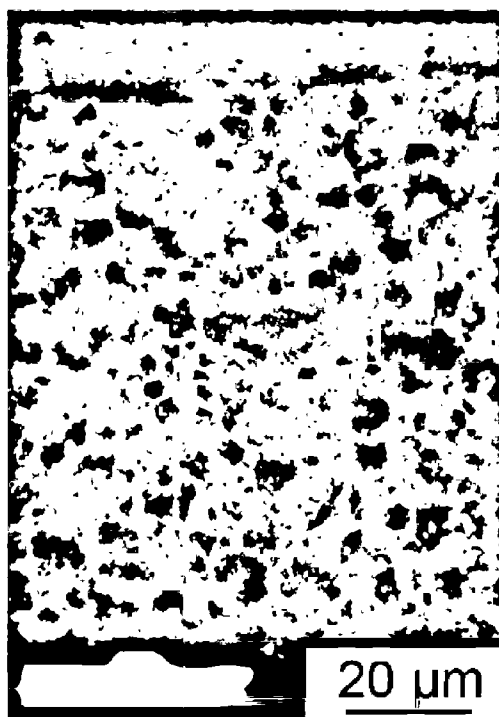


Fig. 9B



Fig. 10A

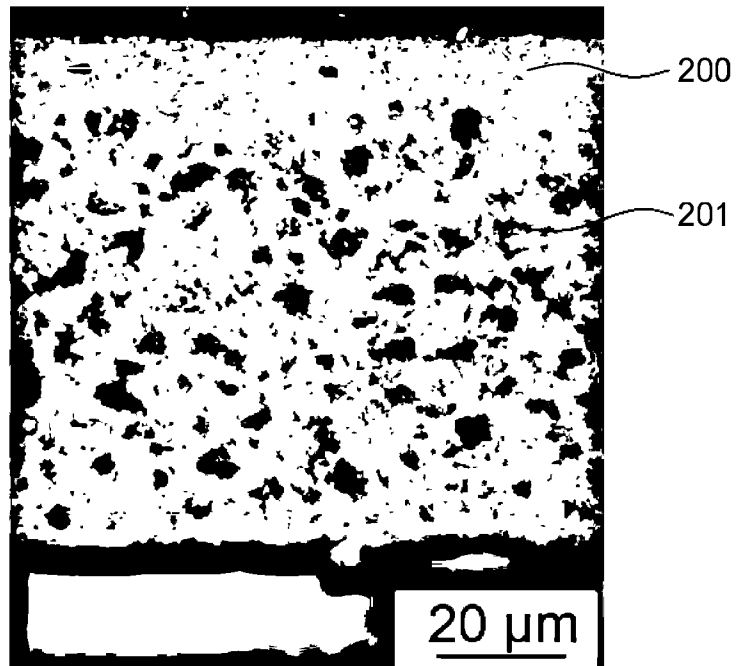


Fig. 10B

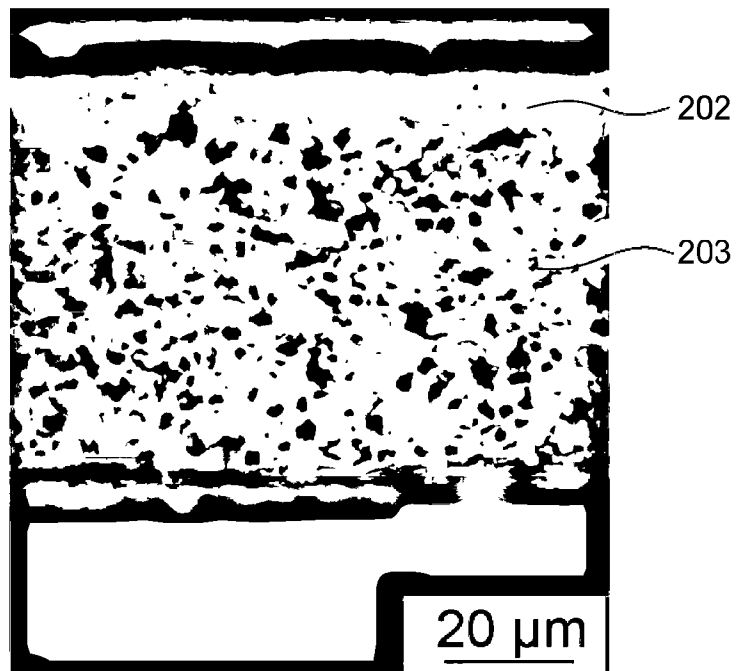


Fig. 11A

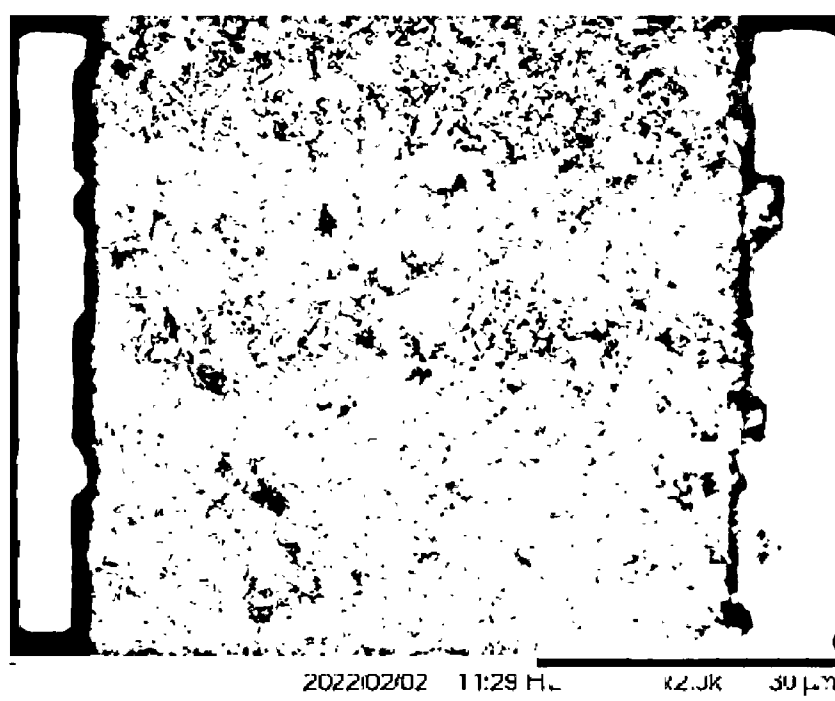


Fig. 11B

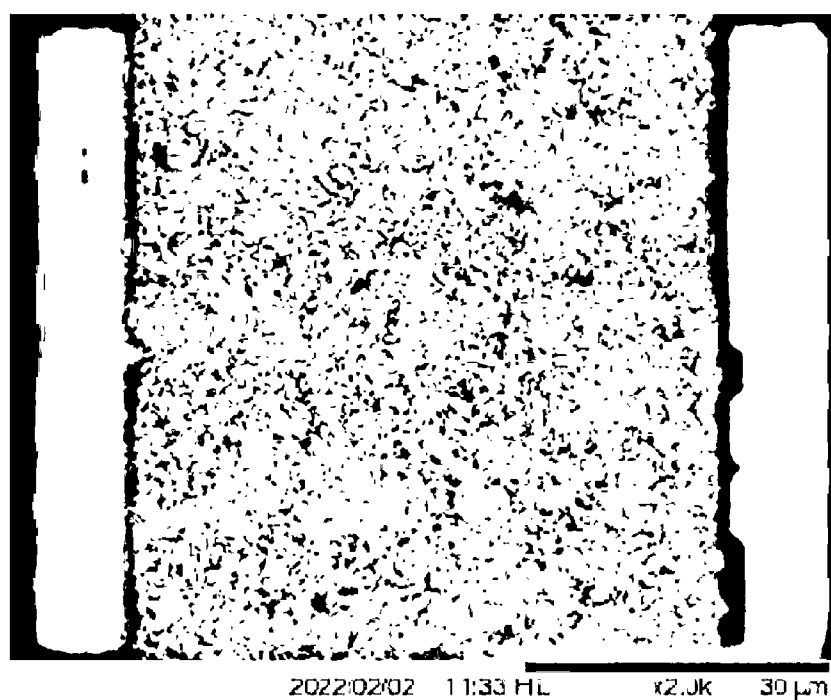


Fig. 11C

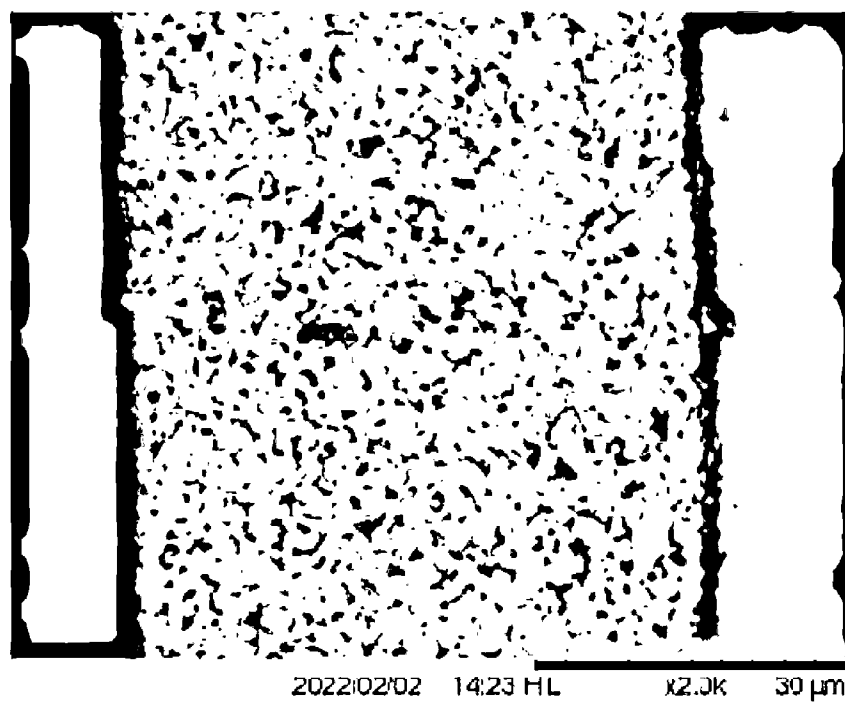


Fig. 11D

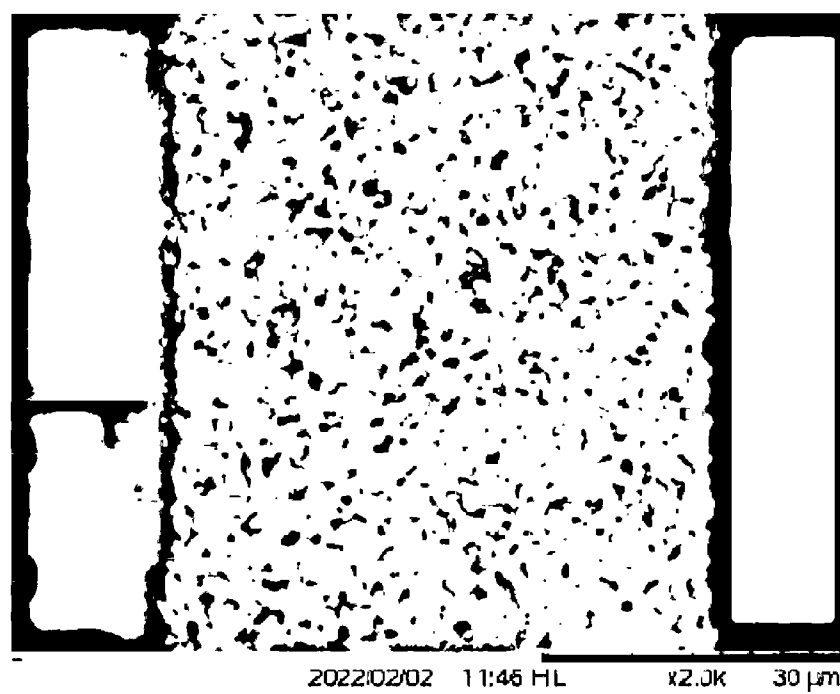


Fig. 11E

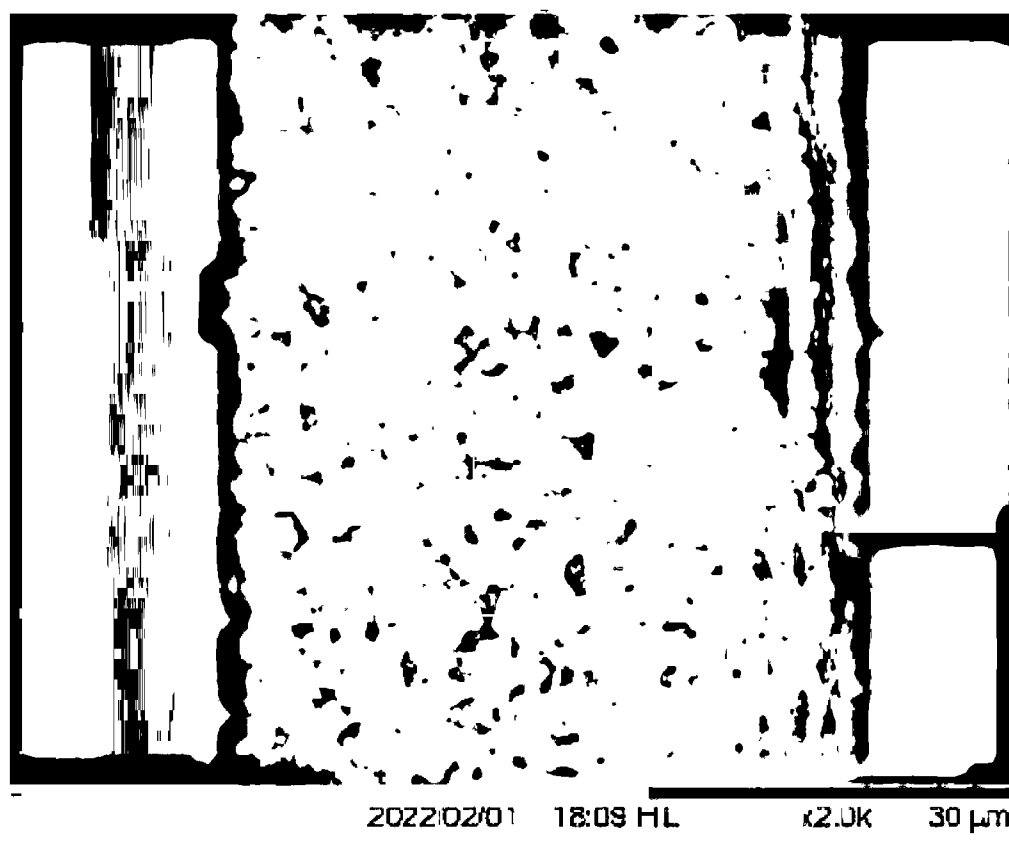


Fig. 12A

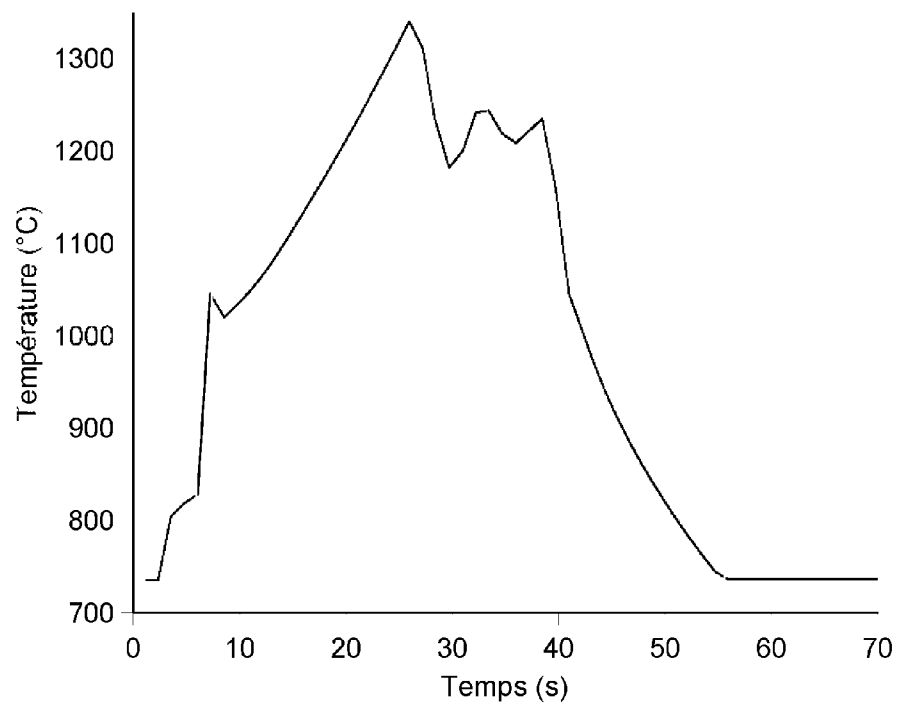


Fig. 12B

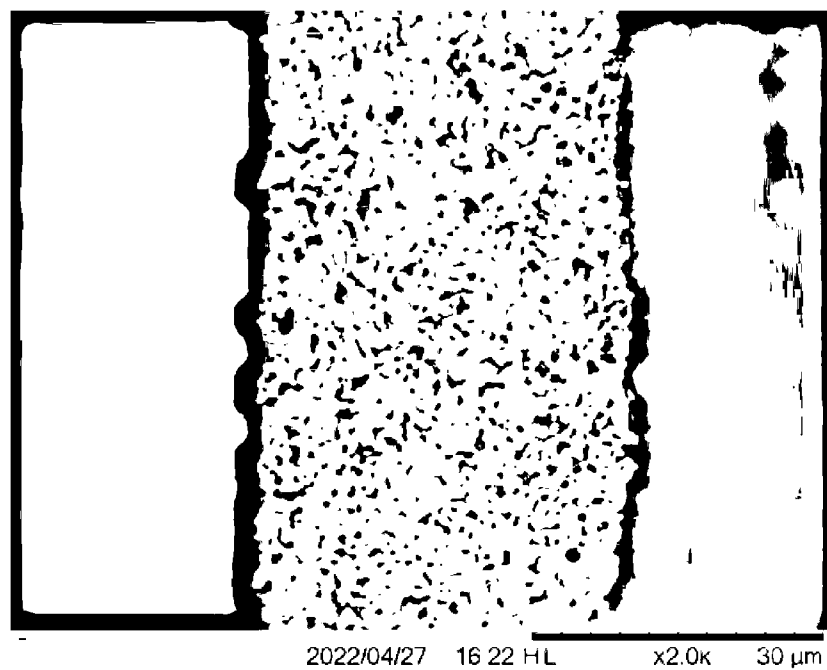


Fig. 13A

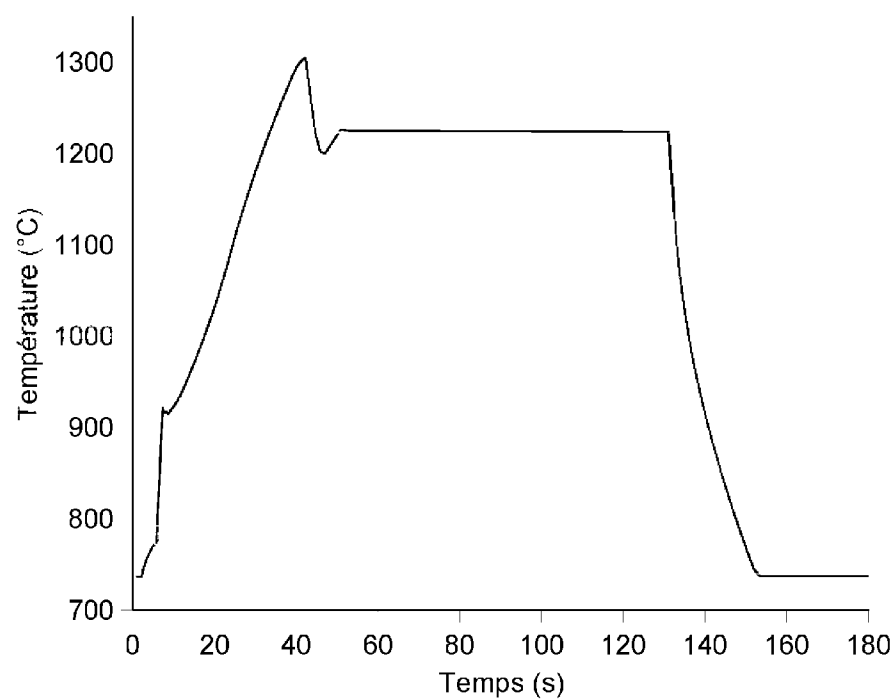
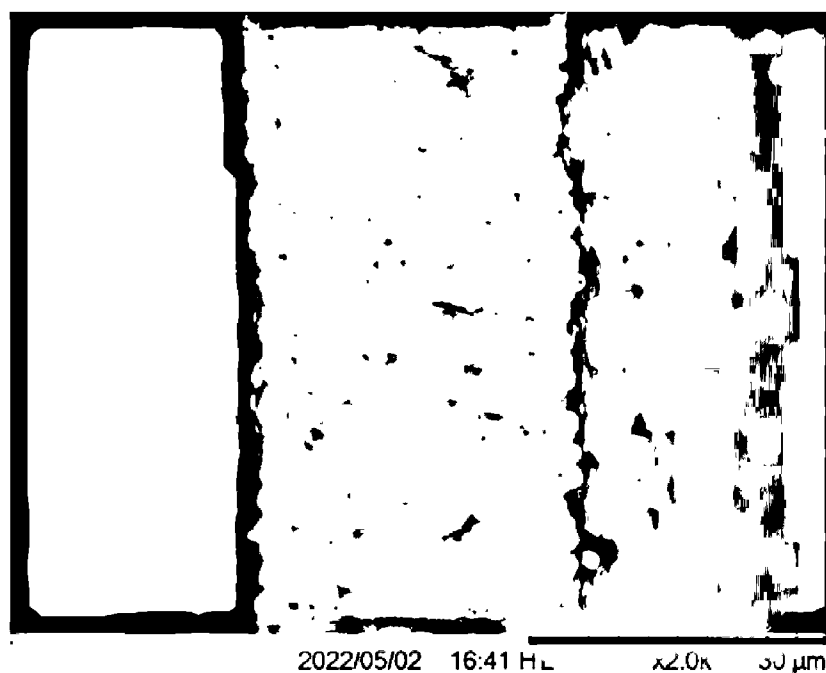


Fig. 13B



2022/05/02 16:41 HL x2.0k 30 μm

Fig. 14

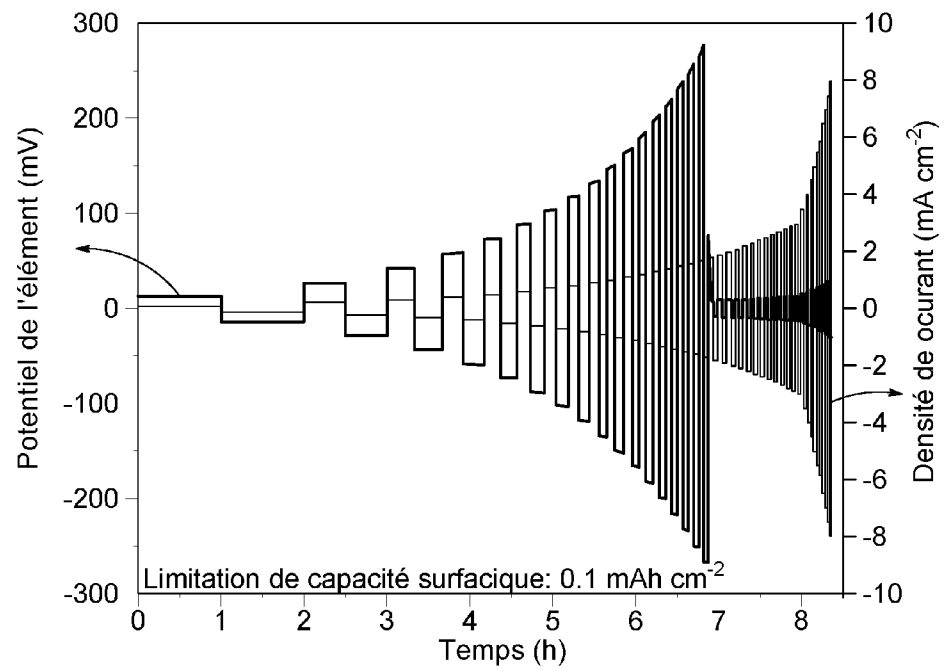


Fig. 15

