

CONFÉDÉRATION SUISSE  
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 720 101 B1

(51) Int. Cl.: H01M 10/05 (2010.01)  
H01M 10/05 (2010.01)  
C04B 38/06 (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: 001165/2022

(22) Date de dépôt: 06.10.2022

(43) Demande publiée: 15.04.2024

(24) Brevet délivré: 14.03.2025

(45) Fascicule du brevet publié: 14.03.2025

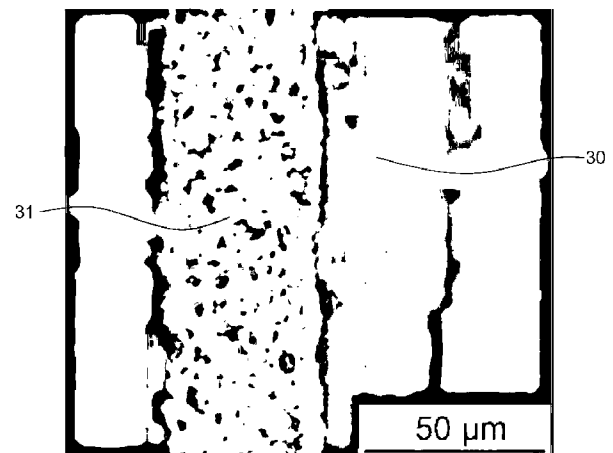
(73) Titulaire(s):  
Belenos Clean Power Holding AG, Seevorstadt 6  
2502 Biel/Bienne (CH)

(72) Inventeur(s):  
Kostiantyn Kravchyk, 8052 Zürich (CH)  
Huanyu Zhang, 8032 Zürich (CH)  
Reto Pfenninger, 4612 Wangen bei Olten (CH)  
Maksym Kovalenko, 8050 Zürich (CH)  
Daniele Perego, 5400 Baden (CH)

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

(54) **Procédé de production d'un électrolyte multicouche à l'état solide et électrolyte multicouche à l'état solide.**

(57) La présente invention concerne un procédé de production d'un électrolyte à l'état solide SSE multicouche comprenant des couches denses (30) et des couches poreuses (31) en alternance, le nombre de couches étant au moins de deux, le procédé comprenant: l'ajout d'un premier composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux et d'un premier liant à un premier solvant, pour ainsi obtenir un premier mélange; l'ajout d'un deuxième composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux, d'un deuxième liant, et d'un composé porogène à un deuxième solvant, pour ainsi obtenir un deuxième mélange; la coulée en film du premier mélange et du deuxième mélange sur un substrat jusqu'à ce que le nombre de couches soit obtenu, pour ainsi obtenir une structure crue multicouche; le déliantage et le frittage de la structure crue multicouche, pour ainsi obtenir le SSE multicouche. L'invention concerne en outre un SSE multicouche obtenu par les procédés de l'invention, et une batterie à l'état solide comprenant un tel SSE.



## Description

### Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne un procédé de production d'électrolytes multicouches à l'état solide comprenant des couches denses et des couches poreuses en alternance, des électrolytes multicouches à l'état solide comprenant des couches denses et des couches poreuses en alternance, et des batteries à l'état solide comprenant de tels électrolytes multicouches à l'état solide.

### Contexte de l'invention

[0002] Les batteries à l'état solide, en particulier les batteries à l'état solide (SSB) au lithium métallique sont aujourd'hui considérées comme une alternative prometteuse, non toxique et plus sûre aux batteries à Li-ion comprenant un électrolyte liquide. Cependant, à l'heure actuelle, les performances des électrolytes à l'état solide (SSE) utilisés dans de telles SSB ne semblent pas suffisantes pour répondre aux exigences commerciales.

[0003] Les SSE à base de grenats de lithium, en particulier  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (oxyde de lithium-lanthane-zirconium, abrégé par LLZO), ont suscité un intérêt en tant qu'approche crédible pour améliorer une ou plusieurs caractéristiques parmi la densité d'énergie, la stabilité en cyclage et la sécurité des batteries à Li-ion. Cependant, même ces SSE ne satisfont pas encore aux exigences commerciales. Les anodes en lithium métallique combinées avec des céramiques LLZO denses sont caractérisées par une faible stabilité en cyclage à des densités de courant  $> 0,5 \text{ mA/cm}^2$  et des capacités surfaciques  $> 0,5 \text{ mAh/cm}^2$ . Dans ces conditions électrochimiques, le lithium électrodéposé pénètre rapidement dans l'électrolyte LLZO à l'état solide, en formant des dendrites de lithium qui finissent par court-circuiter l'élément.

[0004] Afin de réduire la formation des dendrites de lithium, des structures LLZO à bicouche dense/poreuse et des structures LLZO à tricouche poreuse/dense/poreuse ont été récemment développées. Ces structures permettent d'atténuer les changements dynamiques de volume de l'anode en lithium et la formation de vides, qui sont tous deux supposés être des causes majeures de formation de dendrites de lithium. En outre, du lithium peut être stocké dans les pores de la structure LLZO lors du dépôt de lithium, ce qui permet d'éviter les changements dynamiques de volume des éléments. En outre, la formation de vides lors de l'extraction peut être atténuée par la plus grande surface de l'interface LLZO/lithium dans la structure par rapport aux céramiques LLZO denses. De plus, on suppose que la couche dense peut jouer le rôle de couche protectrice supplémentaire qui réduit le risque de courts-circuits potentiels lors de la charge des éléments.

[0005] 'High-rate lithium cycling in a scalable trilayer Li-garnet-electrolyte architecture', G. T. Hitz, D. W. McOwen, et al., Materials Today, volume 22 (2019), pages 50-57 divulgue un électrolyte à l'état solide à tricouche poreuse/dense/poreuse comprenant un conducteur au lithium céramique LLZO dopé. Le SSE est obtenu en coulant en bande séparément la couche dense à partir d'une première bouillie et les couches poreuses à partir d'une deuxième et d'une troisième bouillie, ce qui permet d'obtenir trois couches séparées. Les couches sont ensuite laminées les unes sur les autres par pressage à chaud à 1,17 MPa et 60 °C pendant 15 minutes, suivi d'un déliantage et d'un frittage.

[0006] Le document US2022/0093904 divulgue un procédé de production d'un SSE à bicouche dense/poreuse comprenant les étapes de préparation d'une première bouillie comprenant un LLZO et un liant dans un solvant, et d'une deuxième bouillie comprenant un LLZO, un liant et un poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) dans un solvant. La première bouillie est coulée en bande, pour ainsi obtenir une couche dense. La deuxième bouillie est ensuite coulée en bande sur la couche dense, pour ainsi obtenir une couche poreuse. Ensuite, toute la structure crue est immergée dans de l'eau saturée en lithium pour induire une inversion de phase afin d'éliminer les solvants. La structure résultante est ensuite séchée et frittée pour éliminer le PMMA et tous les liants. En variante, les deux couches peuvent être coulées en bande séparément, laminées ensemble, puis soumises à un frittage.

[0007] L'un des inconvénients des procédés susmentionnés est que les SSE à bicouche ou à tricouche résultants présentent un délaminage important entre les couches. Un autre inconvénient est la difficulté des SSE obtenus à rester plats. En outre, dans certains cas, le LLZO des SSE obtenus s'appauvrit en métal, tel que le métal alcalin (par exemple, le lithium) ou le métal alcalino-terreux (par exemple, le magnésium).

### Résumé de l'invention

[0008] La présente invention vise à pallier un ou plusieurs des inconvénients ci-dessus. Un objet de l'invention est de fournir un procédé de production d'un électrolyte à l'état solide (SSE) multicouche présentant un délaminage largement réduit des couches, c'est-à-dire fournissant une interface améliorée entre les couches. Un objet supplémentaire est de fournir un procédé de production d'un SSE possédant de meilleures propriétés mécaniques. Un objet supplémentaire est de fournir un procédé de production d'un SSE sous la forme d'un film, en particulier un film autoportant, c'est-à-dire un film qui n'a pas besoin d'un support.

[0009] Selon un premier aspect de l'invention, il est divulgué un procédé de production d'un électrolyte à l'état solide (SSE) multicouche selon les revendications annexées.

[0010] 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. L'électrolyte multicouche à l'état solide selon la présente divulgation,

c'est-à-dire obtenu par les procédés de la présente divulgation, comprend des couches denses et des couches poreuses en alternance. 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.

**[0011]** Le procédé comprend la préparation d'un premier mélange et d'un deuxième mélange. Le premier mélange est obtenu par l'ajout d'un premier composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux et d'un premier liant à un premier solvant. Avantageusement, le premier mélange est utilisé pour obtenir la ou les couches denses du SSE multicouche.

**[0012]** Le deuxième mélange est obtenu par l'ajout d'un deuxième composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux, d'un deuxième liant, et d'un composé porogène à un deuxième solvant. Avantageusement, le deuxième mélange est utilisé pour obtenir la ou les couches poreuses du SSE multicouche. L'agent porogène permet de fournir des couches de SSE ayant des pores, c'est-à-dire des couches poreuses. Avantageusement, la composition et la quantité de l'agent porogène permettent de contrôler le degré de porosité de la couche obtenue et/ou la taille de pores.

**[0013]** Avantageusement, le deuxième mélange comprend 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.

**[0014]** Les premier et deuxième composés comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux peuvent être différents ou identiques. Avantageusement, le premier composé et/ou le deuxième composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux comprennent un métal alcalin. Avantageusement, le métal alcalin comprend un ou plusieurs éléments parmi le lithium, le sodium ou le potassium. Avantageusement, quand le premier composé et/ou le deuxième composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux comprennent du lithium, le lithium est présent sous la forme d'une structure de type grenat de lithium. En d'autres termes, le premier composé et/ou le deuxième composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux comprennent 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]** Le premier et le deuxième solvant peuvent être identiques ou peuvent être différents l'un de l'autre. Avantageusement, le premier solvant et/ou le deuxième solvant comprennent 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.

**[0016]** Avantageusement, le premier mélange et/ou le deuxième mélange comprennent 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 deuxième mélange, respectivement. Avantageusement, quand le premier mélange et/ou le deuxième mélange comprennent un ou plusieurs d'un tel composé, le mélange comprend entre 0,1% et 10 % en poids, du composé, 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, ou entre 2,5 % et 5 % en poids, sur la base du poids total du premier mélange et/ou du deuxième mélange, respectivement.

**[0017]** Selon les procédés de l'invention, le premier mélange est coulé en film. Une couche crue est ainsi obtenue. Le deuxième mélange est ensuite coulé en film sur la couche crue, c'est-à-dire sur le premier mélange coulé en film. Une structure crue est ainsi obtenue.

**[0018]** 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 premier mélange et/ou du deuxième mélange comprend la coulée en bande du premier mélange et/ou du deuxième mélange, respectivement. Avantageusement, la coulée en bande est réalisée par des procédés connus dans la technique.

**[0019]** Facultativement, et quand le nombre de couches de l'électrolyte multicouche à l'état solide à obtenir est de trois ou plus, la coulée en film du premier mélange et du deuxième mélange est répétée jusqu'à ce que le nombre de couches soit obtenu. Par exemple, quand le nombre de couches est de quatre, le premier mélange est avantageusement coulé en film une deuxième fois, sur la structure crue, suivi de la coulée en film du deuxième mélange une deuxième fois, pour ainsi obtenir une structure crue à quatre couches (c'est-à-dire, multicouche).

**[0020]** La structure crue ou, quand le nombre de couches est de trois ou plus, la structure crue multicouche, est déliantée, pour ainsi obtenir une structure multicouche déliantée comprenant des couches denses et des couches poreuses en alternance. Lors du déliantage de la structure crue (multicouche), un ou plusieurs, et de préférence tous, parmi les premier et deuxième liants, les premier et deuxième solvants et le composé porogène sont au moins partiellement éliminés. 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 les premier et deuxième liants, les premier et deuxième solvants et le composé porogène sont éliminés.

**[0021]** Avantageusement, le déliantage est réalisé, 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 réalisé à une température entre 250 °C et 800 °C, de préférence entre 400 °C et 700 °C.

**[0022]** La structure multicouche déliantée comprenant des couches denses et des couches poreuses en alternance est frittée dans une étape suivante. Un électrolyte multicouche à l'état solide comprenant une alternance de couches denses et de couches poreuses est obtenu.

**[0023]** Avantageusement, le frittage est réalisé, ou a lieu, dans une atmosphère inerte, par exemple dans une atmosphère comprenant des gaz inertes, tels que l'argon, l'hélium ou l'azote. Avantageusement, le frittage est réalisé dans une atmosphère consistant essentiellement en de l'argon. Avantageusement, le frittage est réalisé 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.

**[0024]** Selon un deuxième aspect de l'invention, il est divulgué un électrolyte multicouche à l'état solide selon les revendications annexées. Avantageusement, l'électrolyte multicouche à l'état solide est obtenu par les procédés selon le premier aspect de la présente divulgation.

**[0025]** L'électrolyte multicouche à l'état solide comprend au moins deux couches, c'est-à-dire une couche dense et une couche poreuse. L'électrolyte multicouche à l'état solide peut comprendre trois, quatre, cinq ou plus de cinq couches. Les couches sont des couches denses et des couches poreuses en alternance, comme expliqué ci-dessus. Avantageusement, quand le nombre de couches est de trois, le SSE multicouche présente une configuration dense - poreuse - dense, c'est-à-dire qu'une couche poreuse se trouve entre deux couches denses.

**[0026]** La couche dense du SSE multicouche, ou chacune des couches denses quand le nombre de couches denses dans le SSE multicouche est de deux ou plus, comprend un premier composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux. Ce composé peut être le même ou peut être différent pour chaque couche dense.

**[0027]** Avantageusement, la porosité de la couche dense ou des couches denses est de 40 % ou moins, de préférence de 35 % ou moins, comme de 30 % ou moins, telle que mesurée par tomographie.

**[0028]** La couche poreuse du SSE multicouche, ou chacune des couches poreuses quand le nombre de couches poreuses dans le SSE multicouche est de deux ou plus, comprend un deuxième composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux. Ce composé peut être le même ou peut être différent pour chaque couche poreuse.

**[0029]** Avantageusement, la porosité de la couche poreuse ou des couches poreuses est d'au moins 40 %, de préférence d'au moins 45 %, comme d'au moins 50 %, d'au moins 55 %, de manière davantage préférée d'au moins 60 %, par exemple d'au moins 65 %, d'au moins 70 %, d'au moins 75 %, ou d'au moins 80 %, telle que mesurée par tomographie.

**[0030]** Les premier et deuxième composés comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux sont avantageusement tels que décrits ci-dessus. Avantageusement, un ou les deux parmi les premier et deuxième composés comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux comprennent un ou plusieurs éléments parmi le lithium, le sodium ou le potassium. Avantageusement, un ou les deux parmi les premier et deuxième composés comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux comprennent une structure de type grenat de lithium, de préférence un LLZO.

**[0031]** Selon un aspect supplémentaire de la présente invention, il est divulgué une batterie à l'état solide (SSB) selon les revendications annexées. La SSB comprend un SSE multicouche selon la présente divulgation.

**[0032]** Un avantage des procédés selon l'invention est qu'il est possible de contrôler la stœchiométrie du métal alcalin et/ou du métal alcalino-terreux dans l'électrolyte à l'état solide obtenu, ainsi que la microstructure et l'épaisseur des couches du SSE, en particulier de la couche poreuse. En d'autres termes, il est possible de contrôler le degré de porosité et l'épaisseur à la fois de la (des) couche(s) dense(s) et de la (des) couche(s) poreuse(s). Les procédés permettent d'obtenir des électrolytes à l'état solide présentant une conductivité ionique élevée et une stabilité à haute tension. Ils permettent également de produire des batteries à l'état solide dont la densité d'énergie est améliorée.

**[0033]** Un avantage des électrolytes à l'état solide de la présente invention est, en plus de la conductivité ionique élevée et de la stabilité à haute tension, qu'ils sont non toxiques et ininflammables, ce qui donne un SSE ne présentant pas de risque. Ils sont en outre capables de réduire, voire d'inhiber ou d'éviter, la formation de dendrites du métal alcalin ou du métal alcalino-terreux, en particulier du lithium, ce qui réduit le risque d'un court-circuit dans les batteries comprenant un tel SSE, et améliore donc leur sécurité.

## Description des figures

**[0034]** 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.

- la figure 1 divulgue schématiquement les étapes de procédé des procédés de la présente divulgation ;
- la figure 2 représente schématiquement un élément de batterie à l'état solide comprenant un électrolyte bicouche à l'état solide selon l'invention ;
- les figures 3 et 4 représentent des images prises au MEB de la coupe transversale d'un électrolyte à l'état solide à bicouche dense-poreuse obtenu par des procédés connus dans la technique antérieure ;
- la figure 5 représente une image prise au MEB de la coupe transversale d'un électrolyte à l'état solide à bicouche dense-poreuse obtenu par les procédés de la présente divulgation ;
- la figure 6 présente la porosité d'un électrolyte bicouche à l'état solide en fonction de son épaisseur, telle que mesurée par tomodensitométrie ;
- Les figures 7A-C représentent des images prises au MEB de la coupe transversale de couches poreuses obtenues à partir de mélanges comprenant différentes quantités de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ;
- la figure 8 présente les mesures de densité de courant critique pour un élément symétrique ;
- la figure 9 présente le profil de tension d'un élément de batterie à l'état solide selon l'invention ;
- la figure 10 présente la mesure de stabilité en cyclage d'une batterie à l'état solide selon l'invention en fonction du nombre de cycles ;
- la figure 11 présente la mesure de densité de courant critique d'un élément symétrique Li/LLZO/Li comparant des éléments traités thermiquement à différentes températures.

### Description détaillée de l'invention

**[0035]** La figure 1 représente schématiquement des étapes de procédé des procédés de production d'un électrolyte à l'état solide (SSE) multicouche selon la présente invention.

**[0036]** Le procédé comprend une étape 10 de préparation d'un premier mélange. À cette fin, au moins un premier composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux et un premier liant sont ajoutés à un premier solvant. Avantageusement, le premier mélange est sensiblement exempt de tout composé capable de former des pores. Avantageusement, le premier mélange est capable d'obtenir ou approprié pour obtenir une ou plusieurs couches denses de l'électrolyte multicouche à l'état solide.

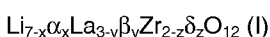
**[0037]** Avantageusement, le premier mélange est obtenu en mélangeant les composants, par exemple, par broyage à billes ou au moyen d'autres techniques connues dans la technique.

**[0038]** Le premier 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.

**[0039]** Avantageusement, le premier composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux est conducteur pour les ions de ce métal alcalin et/ou de ce métal alcalino-terreux, respectivement.

**[0040]** Avantageusement, quand le premier composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux comprend un métal alcalin, le métal alcalin comprend un ou plusieurs éléments parmi le lithium, le sodium ou le potassium. Avantageusement, quand le premier composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux comprend un métal alcalino-terreux, le métal alcalino-terreux comprend avantageusement un ou plusieurs éléments parmi le magnésium ou le calcium.

**[0041]** Avantageusement, quand le premier composé comprend un métal alcalin comprenant du lithium, c'est-à-dire que le premier composé comprend du lithium, au moins une partie du lithium est présente sous la forme d'une structure de type grenat de lithium. Un exemple particulier de structure de type grenat de lithium est le LLZO. Facultativement, le LLZO peut être dopé, comme cela est connu dans le domaine. Les dopants peuvent comprendre un ou plusieurs éléments parmi l'aluminium (Al), le gallium (Ga), le néodyme (Nd), le strontium (Sr), le chrome (Cr), le titane (Ti), le tantale (Ta), le tellure (Te), le niobium (Nb), ou le tungstène (W). Avantageusement, quand le LLZO est dopé, il peut être selon la formule (I)



dans laquelle

$\alpha$  est Al ou Ga,  $\beta$  est Nd ou Sr,  $\delta$  est Cr, Ti, Ta, Nb, W ou Te,  $x$  est entre 0 et 6,  $y$  est entre 0 et 2,  $z$  est entre 0 et 1, et au moins l'un parmi  $x$ ,  $y$  et  $z$  est différent de 0.

**[0042]** En variante, ou en plus, au moins une partie du lithium peut être présente sous la forme de  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  (phosphate de lithialuminium-titane, abrégé par LATP, numéro CAS: 120479-61-0).

**[0043]** Avantageusement, quand le premier composé comprend un métal alcalin comprenant du sodium, c'est-à-dire que le premier composé comprend du sodium, au moins une partie du sodium est présente sous la forme d'alumine bêta sodique. Le terme alumine bêta sodique est un terme générique utilisé pour décrire des compositions dans la plage allant de  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumine  $\beta$ ) à  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumine  $\beta''$ ).

**[0044]** Avantageusement, quand le premier composé comprend un métal alcalin comprenant du sodium, c'est-à-dire que le premier composé comprend du sodium, au moins une partie du sodium est présente sous la forme d'alumine bêta potassique. Le terme alumine bêta potassique est un terme générique utilisé pour décrire des compositions connues sous la forme  $\text{K} \cdot \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{K} \cdot \beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

**[0045]** 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.

**[0046]** Le procédé comprend en outre une étape 11 de préparation d'un deuxième mélange. À cette fin, au moins un deuxième composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux, un deuxième liant et un composé porogène sont ajoutés à un deuxième solvant. Avantageusement, le deuxième mélange est capable d'obtenir ou approprié pour obtenir une ou plusieurs couches poreuses de l'électrolyte multicouche à l'état solide.

**[0047]** Le deuxième mélange peut être obtenu par les mêmes moyens que le premier mélange, par exemple par broyage à billes.

**[0048]** Le deuxième mélange peut avoir une forme identique ou différente de celle du premier mélange et est avantagéusement sous la forme d'une bouillie, d'une suspension (c'est-à-dire une solution en suspension), d'une solution, ou d'une dispersion.

**[0049]** Le deuxième composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux est avantagéusement tel que décrit ci-dessus pour le premier composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux. Les premier et deuxième composés comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux peuvent être identiques, par exemple ils peuvent tous deux comprendre ou consister essentiellement en un LLZO, ou peuvent être différents. En particulier, les premier et deuxième composés comprennent chacun ou consistent essentiellement en un LLZO, qui peut être dopé comme décrit ci-dessus.

**[0050]** Le deuxième liant peut être comme le premier liant tel que décrit ci-dessus. Les premier et deuxième liants peuvent être identiques ou différents.

**[0051]** L'agent porogène permet de fournir des couches de SSE ayant des pores, c'est-à-dire des couches poreuses. Avantagéusement, la composition et la quantité de l'agent porogène permettent de contrôler le degré de porosité de la couche obtenue et/ou la taille de pores. Avantagéusement, le deuxième mélange comprend 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.

**[0052]** 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. Avantagéusement, 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 huiles d'émulsion. Un exemple préféré du composé porogène est un PMMA.

**[0053]** Facultativement, le premier mélange et/ou le deuxième mélange peuvent comprendre un ou plusieurs autres composés, tels que, sans s'y limiter, un plastifiant, un dispersant (c'est-à-dire un tensioactif).

**[0054]** 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.

**[0055]** 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.

**[0056]** Facultativement, et avantagéusement, le premier mélange et/ou le deuxième mélange peuvent 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 deuxième 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 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

**[0057]** Avantagéusement, quand le premier mélange et/ou le deuxième mélange comprennent 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 premier mélange et/ou du deuxième mélange, respectivement.

**[0058]** Les inventeurs ont découvert de manière inattendue qu'en ajoutant un tel composé à un ou aux deux parmi les premier et deuxième mélanges, les composés agissent comme une source supplémentaire de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux. En particulier, l'ajout d'un tel composé permet d'obtenir un électrolyte à l'état solide présentant une microstructure favorable.

**[0059]** En particulier quand le métal alcalin dans le premier et le deuxième mélange comprend un LLZO, les inventeurs ont découvert de manière inattendue que l'ajout d'un tel composé, en particulier  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , permet d'obtenir un SSE multicouche après frittage comprenant un LLZO sensiblement exempt d'impureté dans sa phase cubique.

**[0060]** On pense qu'une perte de lithium se produit lors du déliantage et du frittage, ce qui aboutit à la conversion d'une partie du LLZO en  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO). Par conséquent, l'ajout d'un tel composé susmentionné dans le premier mélange et/ou le deuxième mélange permet de reconverter le LZO formé lors du déliantage en LLZO lors du frittage. L'ajout d'un tel composé fournit en outre un LLZO à phase cubique présent dans le SSE après frittage, qui est la phase préférée pour un LLZO destiné à être utilisé comme électrolyte, contrairement à un LLZO à phase tétragonale, car un LLZO à phase cubique possède une conductivité ionique plus élevée. Il est connu qu'un LLZO à phase cubique présente typiquement une conductivité ionique à température ambiante entre environ  $10^{-4}$  S/cm et  $10^{-3}$  S/cm, tandis qu'un LLZO à phase tétragonale présente typiquement une conductivité ionique à température ambiante d'environ  $10^{-6}$  S/cm.

**[0061]** Le premier mélange et le deuxième mélange sont coulés en film de manière séquentielle, c'est-à-dire au moyen d'une coulée séquentielle en film. La coulée séquentielle en film comprend une coulée en film 12 du premier mélange, suivie d'une coulée en film 13 du deuxième mélange au-dessus du premier mélange coulé en film. Lors de la coulée séquentielle en film, une structure crue (multicouche) est obtenue.

**[0062]** Avantageusement, la première étape de coulée en bande, c'est-à-dire l'étape (la première, si le nombre requis de couches est supérieur à deux) de coulée en bande du premier mélange, est réalisée sur un substrat ou un matériau de support. Le substrat peut être n'importe quel substrat connu dans le domaine de la coulée en film, notamment, sans s'y limiter, un verre, un substrat constitué de polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou comprenant une couche de PTFE sur une surface, ou un substrat en alumine. Avantageusement, le substrat est inerte vis-à-vis du premier mélange, c'est-à-dire que le premier mélange ne se lie pas au substrat ou ne réagit pas avec le substrat.

**[0063]** Avantageusement, la coulée en film comprend ou consiste essentiellement en une coulée en bande. Avantageusement, au moins une, et de préférence la totalité, de la ou des étapes de coulée en film du premier mélange et de la ou des étapes de coulée en film du deuxième mélange est réalisée au moyen d'une coulée en bande. Avantageusement, la coulée en bande est réalisée par des procédés et appareils connus dans la technique. Avantageusement, la première étape de coulée en bande, c'est-à-dire l'étape (la première, si le nombre requis de couches est supérieur à deux) de coulée en bande du premier mélange, est réalisée sur un substrat ou un matériau de support tel que décrit ci-dessus.

**[0064]** Quand le nombre de couches requises ou souhaitées (c'est-à-dire le nombre prédéfini de couches) est supérieur à deux, les étapes de coulée en bande du premier mélange 12 et du deuxième mélange 13 sont avantageusement répétées jusqu'à ce que le nombre prédéfini de couches soit atteint. Par exemple, quand le nombre de couches est de trois, une deuxième étape de coulée en bande 12 du premier mélange est avantageusement réalisée après la coulée en bande 13 du deuxième mélange.

**[0065]** Facultativement, et quand la structure crue (multicouche) est coulée en film sur un substrat, la structure crue (multicouche) est séchée 17 avant de retirer 14 la structure crue (multicouche) facultativement séchée à partir du substrat. Le séchage peut être réalisé à pression atmosphérique ou à pression réduite. Le séchage peut être réalisé à une température entre la température ambiante et 100 °C. Le séchage peut être réalisé à l'air libre. Lors du séchage, une première partie du premier solvant et du deuxième solvant peut être éliminée.

**[0066]** Quand la coulée en film du premier mélange est réalisée sur un substrat, le corps cru est retiré 14 du substrat après la coulée en film 12, 13, ou après le séchage 17 facultatif du corps cru (multicouche). Le retrait du corps cru à partir du substrat peut être réalisé par des procédés connus dans la technique, par exemple par pelage.

**[0067]** Le corps cru (multicouche) est ensuite délianté 15 ou calciné. Le déliantage 15 ou la calcination élimine au moins partielle un ou plusieurs des composants organiques compris à l'intérieur du corps cru. En particulier, lors du déliantage 15, les premier et deuxième solvants, les premier et deuxième liants, et le composé porogène sont au moins partiellement, et de préférence totalement, éliminés. Lors de l'élimination du composé porogène, des pores sont obtenus dans les couches du corps cru obtenu par la coulée en film du deuxième mélange. Par conséquent, le déliantage 15 du corps cru donne une structure multicouche déliantée comprenant des couches denses et des couches poreuses en alternance.

**[0068]** Avantageusement, le déliantage est réalisé, 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).

**[0069]** Avantageusement, le déliantage est réalisé à une température entre 250 °C et 800 °C, de préférence entre 300 °C et 750 °C, de manière davantage préférée entre 400 °C et 700 °C, comme entre 500 °C et 650 °C, par exemple à environ 600 °C.

**[0070]** Ensuite, la structure multicouche déliantée est frittée 16. Lors du frittage (16), la structure multicouche est densifiée par fusion des particules, et un électrolyte multicouche à l'état solide comprenant des couches denses et des couches poreuses en alternance est obtenu. Le frittage peut être réalisé en plaçant la structure multicouche déliantée sur un support et en plaçant le support dans un appareil de frittage ou un environnement de frittage. Le support est constitué de ou est réalisé dans un matériau, ou une combinaison de matériaux, capable de supporter la température à laquelle est réalisé le frittage. Par exemple, le support peut comprendre ou consister essentiellement en un composant comprenant du carbone.

**[0071]** Avantageusement, le frittage est réalisé, ou a lieu, dans une atmosphère inerte, par exemple dans une atmosphère comprenant ou consistant essentiellement en un gaz inerte, tel que l'argon, l'hélium ou l'azote, ou des combinaisons de deux quelconques ou plus de ceux-ci. Avantageusement, le frittage est réalisé dans une atmosphère consistant essentiellement en de l'argon.

**[0072]** „Consistant essentiellement en un gaz inerte“ signifie, dans le cadre de la présente invention, que l'atmosphère comprend au moins 98 % en volume d'un gaz inerte, de préférence au moins 99 % en volume, de manière davantage préférée au moins 99,5 % en volume.

**[0073]** Avantageusement, le frittage est réalisé 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, par exemple à environ 1100 °C.

**[0074]** Avantageusement, le SSE multicouche après frittage présente une résistance mécanique suffisante qui permet de manipuler le SSE multicouche sans qu'il soit nécessaire de le placer sur un support pour éviter des dommages, tels que des fissures. La manipulation du SSE multicouche comprend le transport du SSE multicouche, le stockage du SSE multicouche et la fabrication d'éléments de batterie à l'état solide comprenant le SSE multicouche. Avantageusement, l'électrolyte multicouche à l'état solide se présente sous la forme d'un film, en particulier d'un film dit autoportant, c'est-à-dire d'un film qui présente une résistance mécanique suffisante pour exclure le besoin d'un support sur lequel le film est placé pour éviter de l'endommager.

**[0075]** Facultativement, le SSE multicouche peut en outre être exposé 18 à une atmosphère comprenant au moins 20 % en volume d'oxygène, par exemple de l'air ou de l'oxygène sensiblement pur (par exemple, de l'oxygène de qualité industrielle). Cette étape 18 supplémentaire, similaire au déliantage 15, permet d'éliminer les résidus contenant du carbone présents dans et/ou sur le SSE multicouche. Par exemple, lors d'un frittage sur un support comprenant du carbone, il est possible que des résidus provenant du support se déposent sur ou dans le SSE.

**[0076]** Avantageusement, l'étape 18 d'exposition est réalisée à une température entre 250 °C et 800 °C, de préférence entre 300 °C et 750 °C, de manière davantage préférée entre 400 °C et 700 °C, comme entre 450 °C et 650 °C, par exemple à environ 600 °C.

**[0077]** Avantageusement, l'étape 18 d'exposition est réalisée pendant une période de temps entre 1 minute et 1 heure, comme entre 2 minutes et 45 minutes, de préférence entre 5 minutes et 30 minutes, de manière davantage préférée entre 10 minutes et 20 minutes, comme environ 15 minutes.

**[0078]** Facultativement, le SSE multicouche peut être recuit 19 après le frittage 16 ou après l'exposition 18 facultative, si elle est réalisée. Une étape 19 de recuit est en particulier avantageusement réalisée quand une étape 18 d'exposition est réalisée sur le SSE multicouche, car des carbonates et/ou des hydroxydes du métal alcalin ou du métal alcalino-terreux présents dans le SSE multicouche peuvent se former lors de l'étape 18 d'exposition. Le recuit permet d'éliminer les résidus comprenant du carbone, les hydroxydes et les carbonates présents dans et/ou sur le SSE multicouche. En d'autres termes, le recuit 19 peut être vu comme une étape de nettoyage du SSE, par exemple avant son assemblage dans un élément de batterie.

**[0079]** Avantageusement, le recuit 19 est réalisé dans une atmosphère inerte, par exemple dans une atmosphère comprenant ou consistant essentiellement en un gaz inerte, tel que l'argon, l'hélium ou l'azote, ou des combinaisons de deux quelconques ou plus de ceux-ci. Avantageusement, le frittage est réalisé dans une atmosphère consistant essentiellement en de l'argon.

**[0080]** Avantageusement, le recuit 19 est réalisé à une température entre 400 °C et 1250 °C, de préférence entre 500 °C et 1200 °C, de manière davantage préférée entre 600 °C et 1100 °C, comme entre 700 °C et 1000 °C, ou entre 800 °C et 900 °C, par exemple à environ 900 °C.

**[0081]** Avantageusement, l'étape 19 de recuit est réalisée pendant une période de temps entre 1 minute et 1 heure, comme entre 2 minutes et 45 minutes, de préférence entre 5 minutes et 30 minutes, de manière davantage préférée entre 10 minutes et 20 minutes, comme environ 15 minutes.

**[0082]** Le recuit est réalisé en particulier peu de temps avant la mise en contact de l'électrolyte multicouche à l'état solide avec la cathode et/ou l'anode, en particulier l'anode. En faisant cela, une faible résistance interfaciale entre le SSE multicouche et l'électrode peut être obtenue. Une faible résistance interfaciale permet d'obtenir un élément de batterie présentant ou possédant une polarisation plus faible, ce qui est avantageux pour la durée de vie de l'élément de batterie.

**[0083]** Les inventeurs ont constaté qu'en utilisant les procédés de l'invention, la ou les couches denses obtenues sont sensiblement exemptes de trous d'épingle. Par „sensiblement exemptes de trous d'épingle“, on entend que la surface de la

couche dense comprend moins de 1 % de trous d'épingle. En d'autres termes, quand une surface est de  $100 \mu\text{m}^2$ , moins de  $1 \mu\text{m}^2$  de celle-ci est constitué de trous d'épingle.

**[0084]** Avantageusement, l'épaisseur de la ou des couches denses dans le SSE multicouche de la présente divulgation est d'au moins  $5 \mu\text{m}$ , comme au moins  $8 \mu\text{m}$  ou au moins  $10 \mu\text{m}$ , par exemple une épaisseur d'environ  $20 \mu\text{m}$ , l'épaisseur de la couche dense étant calculée à partir des images prises au MEB de la section transversale du SSE multicouche. Quand le SSE multicouche comprend deux couches denses ou plus, elles peuvent avoir la même épaisseur ou une épaisseur différente.

**[0085]** Avantageusement, la ou les couches denses ont une épaisseur aussi petite que possible, tout en étant sensiblement exemptes de trous d'épingle. On comprendra dans le domaine qu'une épaisseur plus petite implique que de plus petites quantités du premier mélange peuvent être utilisées, ce qui permet de réduire les coûts. En outre, une épaisseur plus petite permet d'obtenir des éléments de batterie comprenant les SSE de la présente divulgation, les éléments de batterie ayant une épaisseur plus petite et un poids plus petit.

**[0086]** Avantageusement, la porosité de la couche dense ou des couches denses dans l'électrolyte multicouche à l'état solide de la présente divulgation est de 40 % ou moins, de préférence de 35 % ou moins, comme de 30 % ou moins, telle que mesurée par tomodynamométrie. Quand le SSE multicouche comprend deux couches denses ou plus, elles peuvent avoir la même (le même degré de) porosité ou une (un degré de) porosité différent(e).

**[0087]** Avantageusement, l'épaisseur de la ou des couches poreuses dans l'électrolyte multicouche à l'état solide de la présente divulgation est entre  $30 \mu\text{m}$  et  $75 \mu\text{m}$ , comme entre  $32 \mu\text{m}$  et  $70 \mu\text{m}$ , entre  $35 \mu\text{m}$  et  $65 \mu\text{m}$ , ou entre  $40 \mu\text{m}$  et  $60 \mu\text{m}$ , l'épaisseur de la couche dense étant calculée à partir des images prises au MEB de la section transversale du SSE multicouche. Quand le SSE multicouche comprend deux couches poreuses ou plus, elles peuvent avoir la même épaisseur ou une épaisseur différente. Comme cela est connu dans le domaine, l'épaisseur de la couche poreuse dépend, entre autres, du degré de porosité et de la capacité de la cathode par surface de la cathode.

**[0088]** Avantageusement, la porosité de la couche poreuse ou des couches poreuses dans l'électrolyte multicouche à l'état solide de la présente divulgation est d'au moins 40 %, de préférence d'au moins 45 %, comme d'au moins 50 %, d'au moins 55 %, de manière davantage préférée d'au moins 60 %, par exemple d'au moins 65 %, d'au moins 70 %, d'au moins 75 %, ou d'au moins 80 %, telle que mesurée par tomodynamométrie.

**[0089]** Avantageusement, les pores compris dans la couche poreuse ou les couches poreuses présentent une taille de pore entre  $1 \mu\text{m}$  et  $20 \mu\text{m}$ , comme entre  $2 \mu\text{m}$  et  $10 \mu\text{m}$ , telle que mesurée par tomodynamométrie. Avantageusement, au moins une partie, et de préférence au moins 50 %, comme au moins d'au moins 75 %, de manière davantage préférée au moins 90 %, ou au moins 95 %, des pores compris dans la couche poreuse ou les couches poreuses sont des pores à cellules ouvertes. Les pores à cellules ouvertes sont des pores qui sont ouverts sur au moins une surface de la couche, et donc accessibles depuis l'extérieur de la couche.

**[0090]** La figure 2 présente schématiquement un élément de batterie à l'état solide 20 selon la présente invention. L'élément de batterie à l'état solide 20 comprend une cathode 21, une anode 24 et un électrolyte bicouche à l'état solide 27.

**[0091]** Dans le cadre de la présente invention, les termes „élément de batterie“ et „batterie“ sont utilisés de manière interchangeable et ont donc la même signification.

**[0092]** Avantageusement, la cathode 21 comprend un collecteur de courant cathodique 22, par exemple une feuille d'aluminium, et une couche de cathode 23. La couche de cathode 23 comprend avantageusement un matériau actif de cathode, un composé conducteur d'électrons, tel qu'un noir de carbone, et un liant. Le matériau actif de cathode est avantageusement un conducteur ionique. Le matériau actif de cathode peut être n'importe quel matériau actif de cathode connu dans le domaine. Des exemples de matériaux actifs de cathode pour des éléments de batterie à base de lithium comprennent, sans s'y limiter, un oxyde de lithium-nickel-cobalt-manganèse ( $\text{LiNiCoMnO}_2$ , abrégé par NMC), un phosphate de lithium-fer ( $\text{LiFePO}_4$ , abrégé par LFP), un spinelle de lithium-nickel-manganèse ( $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , abrégé par LNMO), un oxyde de lithium-nickel-cobalt-aluminium ( $\text{LiNiCoAlO}_2$ , abrégé par NCA), un oxyde de lithium-manganèse ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , abrégé par LMO), et un oxyde de lithium-cobalt ( $\text{LiCoO}_2$ , abrégé par LCO). Le liant peut être n'importe quel liant connu dans le domaine, par exemple un polyfluorure de vinylidène (PVDF).

**[0093]** Avantageusement, l'anode 24 comprend un collecteur de courant anodique 25, par exemple une feuille de cuivre, et une couche métallique 26 comprenant un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux. Des exemples de métal alcalin comprennent le lithium, le sodium et le potassium. Des exemples de métal alcalino-terreux comprennent le magnésium, le béryllium et le calcium. Un exemple préféré de couche métallique 26 comprend, ou consiste essentiellement en, du lithium.

**[0094]** L'électrolyte bicouche à l'état solide 27 comprend une couche dense 28 et une couche poreuse 29. On comprendra que le SSE bicouche 27 peut également être n'importe quel SSE multicouche selon la présente invention, comprenant trois couches ou plus.

**[0095]** En variante, la batterie à l'état solide peut comprendre un empilement de multiples anodes, cathodes et électrolytes multicouches à l'état solide. Par exemple, le SSB peut comprendre une couche d'isolation électronique, qui peut être n'importe quelle couche d'isolation électronique connue dans le domaine, par exemple une membrane en polyéthylène ou une feuille de polypropylène. Appliqués sur la couche d'isolation électronique, il y a une anode 24 comprenant un premier

collecteur de courant anodique 25 et une première couche de lithium métallique 26, un premier SSE multicouche 27, une première couche de cathode 23, un premier collecteur de courant cathodique 22, une deuxième couche de cathode 23, un deuxième SSE multicouche 27, une deuxième couche de lithium métallique 26, un deuxième collecteur de courant anodique 25, une troisième couche de lithium métallique 26, un troisième SSE multicouche 27, une troisième couche de cathode 23, un deuxième collecteur de courant cathodique 22, une quatrième couche de cathode 23, un troisième SSE multicouche 27, une quatrième couche de lithium métallique 26 et un troisième collecteur de courant anodique 25. La batterie à l'état solide peut également comprendre deux des empilements précédents ou plus, les empilements étant électriquement isolés les uns des autres par la couche isolante.

## Exemples

### Exemple 1

**[0096]** Un électrolyte bicouche à l'état solide de référence comprenant une couche dense et une couche poreuse a été produit en coulant en bande séparément la couche dense et la couche poreuse. Le mélange pour la couche dense comprenait du LLZO. Le mélange pour la couche poreuse comprenait également du LLZO, et comprenait en outre du PMMA en tant qu'agent porogène. Les deux couches ont été retirées de leur support respectif et ont été déliantées séparément à 650 °C pendant 2 heures, puis frittées ensemble en les mettant en contact (ce que l'on appelle un cofrittage). Le frittage a été réalisé à une température entre 1120 °C et 1150 °C pendant 5 heures.

**[0097]** Les figures 3 et 4 représentent des images prises au MEB à différents grossissements de la section transversale de l'électrolyte bicouche à l'état solide de référence (équipement MEB: microscope de table Hitachi TM3030Plus avec une tension d'accélération de 10 kV). Un délaminage net est visible sous la forme d'espaces 3 entre la couche dense 1 et la couche poreuse 2.

**[0098]** Un électrolyte bicouche à l'état solide comprenant une couche dense et une couche poreuse a également été fabriqué selon le procédé de la présente invention. Un premier mélange a été préparé en mélangeant 3 g de LLZO dopé à l'aluminium, 0,15 g de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 0,43 g de tensioactif, 0,408 ml de plastifiant 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.

**[0099]** Un deuxième mélange a été préparé en mélangeant 3 g de LLZO dopé à l'aluminium, 2,07 g de PMMA, en tant que composé porogène, 0,15 g de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 0,59 g de tensioactif, 0,56 ml de plastifiant 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.

**[0100]** Le premier mélange a été coulé en film par coulée en bande sur un substrat de verre. Après 60 secondes, le deuxième 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.

**[0101]** La structure crue a ensuite été placée entre deux plaques d'alumine. Le déliantage de la structure crue a été réalisé 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). La structure déliantée a ensuite été placée entre deux feuilles de graphite, intercalées entre deux plaques de carbone, et a été frittée pendant 15 minutes à 1100 °C dans une atmosphère d'azote.

**[0102]** Ensuite, le SSE LLZO multicouche fritté a été chauffé à 600 °C à l'air pour éliminer les résidus de carbone de la surface du LLZO, suivi d'un recuit pendant 1 heure dans une boîte à gants remplie d'argon pour éliminer toute contamination issue de la présence du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ou du LiOH sur la surface du LLZO. Le recuit a été réalisé à trois températures différentes, variant entre 600 °C et 900 °C.

**[0103]** La figure 5 représente une image prise au MEB de la section transversale du SSE bicouche obtenu après recuit. La frontière entre la couche dense 30 et la couche poreuse 31 est nette et aucun délaminage des couches 30, 31 n'est visible.

**[0104]** Le degré de porosité a également été mesuré dans tout l'électrolyte bicouche à l'état solide fritté et recuit par tomographie. Un dispositif de balayage EasyTom XL Ultra 230-160 micro/nano-CT a été utilisé, fonctionnant à 90 kV et à un courant de 160  $\mu\text{A}$ . 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 figure 6 présente la porosité en fonction de son épaisseur, en commençant à partir de la couche dense en tant qu'épaisseur 0. Une nette différence de porosité entre la couche dense et la couche poreuse est visible.

### Exemple 2

**[0105]** Afin d'étudier l'impact de l'ajout d'un carbonate du métal alcalin ou du métal alcalino-terreux au premier mélange et/ou au deuxième mélange, trois mélanges pour couches poreuses ont été préparés avec des quantités variables de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Le mélange 1 ne comprenait pas de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , le mélange 2 comprenait 5 % en poids de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , et le mélange 3 comprenait 10 % en poids de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , le % en poids étant basé sur le poids total du mélange.

**[0106]** Chaque mélange comprenait en outre du LLZO dopé à l'aluminium, du PMMA en tant que composé porogène, un tensioactif, un plastifiant dans les quantités décrites ci-dessus. La composition et la quantité du solvant et de la solution de liant étaient également telles que décrites ci-dessus. Les mélanges ont été préparés comme décrit ci-dessus. Chaque mélange a ensuite été coulé en bande sur un substrat de verre, séché, délianté et fritté comme expliqué dans l'exemple 1.

**[0107]** Les figures 7A, 7B et 7C présentent l'image prise au MEB de la section transversale des trois couches poreuses obtenues à partir d'un mélange sans  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , avec 5 % en poids de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et 10 % en poids de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , respectivement. La couche poreuse sans  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (figure 7A) montre la présence de LZO à la place du LLZO, telle que déterminée par des mesures de diffraction X (XRD). Ceci indique une perte importante de lithium lors du déliantage. La couche poreuse de la figure 7B montre une bonne porosité et la présence de LLZO cubique, telle que déterminée par XRD, tandis que la couche de la figure 7C montre une faible porosité et la présence de LLZO tétragonal, telle que déterminée par XRD. On suppose que la réduction de la porosité avec l'augmentation de la quantité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  est associée à la fusion du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , ce qui permet d'initier le procédé de frittage à des températures plus basses, en donnant une couche plus dense. Ainsi, il est clair que l'ajout de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dans le mélange réactionnel de la couche poreuse permet de modifier le degré de porosité et la phase du LLZO de la couche poreuse obtenue.

### Exemple 3

**[0108]** Pour évaluer les performances électrochimiques de la couche poreuse par rapport au placage/à l'extraction du 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. La couche poreuse a été préparée par la coulée en bande du deuxième mélange de l'exemple 1 sur un support de verre, suivi d'un séchage, d'un pelage, d'un déliantage, d'un frittage et d'un recuit conformément à l'exemple 1. 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 10  $\mu\text{m}$  dans la couche poreuse. Cela correspondait à une capacité surfacique d'approximativement 1 mAh/cm<sup>2</sup>.

**[0109]** La densité de courant critique (CCD) pouvant être obtenue de l'élément de batterie symétrique obtenu à partir du LLZO recuit, 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. La densité de courant a été augmentée de 0,1 à 1,5 mA/cm<sup>2</sup> avec un pas de 0,1 mA/cm<sup>2</sup>, de 1,5 à 3 mA/cm<sup>2</sup> avec un pas de 0,5 mA/cm<sup>2</sup>, et de 3 à 10 mA/cm<sup>2</sup> avec un pas de 1 mA/cm<sup>2</sup>, en transférant la même quantité de Li pour chaque demi-cycle (0,1 mAh/cm<sup>2</sup>, c'est-à-dire la limitation de capacité surfacique appliquée pendant le test). Les tests ont été réalisés à 60 °C sans appliquer de pression par superposition. La figure 8 présente les résultats, indiquant que les éléments symétriques ayant une unique couche poreuse présentaient une densité de courant critique élevée allant jusqu'à 6 mA/cm<sup>2</sup>.

**[0110]** L'influence de l'étape de recuit a également été testée en mesurant la densité de courant critique de l'élément de batterie symétrique comprenant un SSE LLZO recuit à différentes températures. Des expériences de cyclage galvanostatique à différentes densités de courant ont été réalisées. Une limitation de capacité de 0,1 mAh/cm<sup>2</sup> a été appliquée par demi-cycle en faisant varier les densités de courant respectives dans la plage de 0,04 à 0,4 mA/cm<sup>2</sup>. Les tests ont été réalisés à température ambiante sans appliquer de pression par superposition.

**[0111]** La figure 11 montre du haut (a) vers le bas (d) les résultats pour un élément de batterie symétrique comprenant du LLZO qui n'a pas été recuit (a), et recuit pendant 1 heure à 600 °C (b), 750 °C (c) et 900 °C (d). La densité de courant critique augmente de 0,04 mA/cm<sup>2</sup> (pas de recuit) à 0,40 mA/cm<sup>2</sup> pour un recuit à 900 °C, ce qui montre clairement une augmentation de la densité de courant critique avec l'augmentation de la température de recuit.

### Exemple 4

**[0112]** Des éléments de batterie ont été préparés en utilisant le SSE bicouche de l'exemple 1, préparé selon l'invention. Pour appliquer l'anode sur le côté poreux du SSE, du lithium métallique de 200 nm a été évaporé sur le côté poreux du SSE, suivi d'un pressage isostatique à froid d'une feuille de lithium à approximativement 71 MPa pendant 5 minutes. Une cathode LFP de type pâte a été préparée en mélangeant 2 mg de  $\text{LiFePO}_4$  (LFP), 2 mg de noir de carbone et du LiTFSI à 0,3 M dans 119  $\mu\text{l}$  d'électrolyte liquide ionique PY<sub>14</sub>TFSI dans un mortier. La charge de matériau actif dans la cathode LFP de type pâte obtenue était d'approximativement 3 mg/cm<sup>2</sup>. Une membrane de séparateur en cellulose de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a été placée du côté dense du SSE bicouche, puis recouverte avec la cathode LFP de type pâte et une feuille d'aluminium en tant que collecteur de courant cathodique, pour ainsi obtenir un élément de batterie Li/SSE LLZO à bicouche/LFP.

[0113] L'élément de batterie a été testé à température ambiante et sans appliquer de pression externe. Les courants appliqués ont été normalisés par rapport à la surface de l'anode en Li. Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées en utilisant un cyclage galvanostatique dans la plage de tensions allant de 2 à 4,2 V par rapport à Li<sup>+</sup>/Li. La figure 9 présente les profils de tension de l'élément de batterie mesurés à un taux de 0,1C en fonction du nombre de cycles de test. La figure 10 présente la mesure de stabilité en cyclage de l'élément de batterie mesurée à un taux de 0,1C en fonction du nombre de cycles de test L'élément de batterie a délivré une capacité de LFP d'environ 100 à 150 mAh/g, ce qui correspond à une capacité surfacique d'environ 0,3 à 0,45 mAh/cm<sup>2</sup>.

## Nomenclature

### [0114]

- 1 couche dense
- 2 couche poreuse
- 3 espace
- 10 étape de préparation - premier mélange
- 11 étape de préparation - deuxième mélange
- 12 couler en film le premier mélange
- 13 couler en film le deuxième mélange
- 14 retirer du substrat
- 15 déliantier
- 16 fritter
- 17 sécher
- 18 exposer à l'air
- 19 recuire
- 20 élément de batterie à l'état solide
- 21 cathode
- 22 collecteur de courant de cathode
- 23 couche de cathode
- 24 anode
- 25 collecteur de courant d'anode
- 26 couche métallique
- 27 électrolyte multicouche à l'état solide
- 28 couche dense
- 29 couche poreuse
- 30 couche dense
- 31 couche poreuse

## Revendications

1. Procédé de production d'un électrolyte multicouche à l'état solide (26) comprenant des couches denses et des couches poreuses en alternance, dans lequel le nombre de couches est au moins de deux, le procédé comprenant:
  - l'ajout (10) d'un premier composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux et d'un premier liant à un premier solvant, pour ainsi obtenir un premier mélange,
  - l'ajout (11) d'un deuxième composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux, d'un deuxième liant, et d'un composé porogène à un deuxième solvant, pour ainsi obtenir un deuxième mélange,
  - la coulée en film (12) du premier mélange, pour ainsi obtenir une couche crue,
  - la coulée en film (13) du deuxième mélange sur la couche crue, pour ainsi obtenir une structure crue,
  - facultativement, quand le nombre de couches est de trois ou plus, la répétition de l'étape de coulée en film (12) du premier mélange sur la structure crue et de l'étape de coulée en film (13) du deuxième mélange sur la structure crue jusqu'à ce que le nombre de couches soit obtenu, pour ainsi obtenir une structure crue multicouche,
  - le déliantage (15) de la structure crue ou, quand le nombre de couches est de trois ou plus, de la structure crue multicouche, pour ainsi éliminer au moins partiellement les premier et deuxième liants, les premier et deuxième solvants et le composé porogène, pour ainsi obtenir une structure multicouche déliantée comprenant des couches denses et des couches poreuses en alternance,
  - le frittage (16) de la structure multicouche déliantée comprenant des couches denses et des couches poreuses en alternance, pour ainsi obtenir l'électrolyte multicouche à l'état solide (26) comprenant des couches denses et des couches poreuses en alternance.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le premier composé et/ou le deuxième composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux comprennent un ou plusieurs éléments parmi le lithium, le sodium et le potassium.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le premier composé et/ou le deuxième composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux comprennent une structure de type grenat de lithium.
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la structure de type grenat de lithium est un oxyde de lithium-lanthane-zirconium LLZO.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le premier solvant et/ou le deuxième solvant comprennent un solvant polaire, de préférence un ou plusieurs parmi l'isopropanol, l'éthanol et le 1-propanol.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le deuxième mélange comprend entre 50 % en volume et 75 % en volume du composé porogène.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la coulée en film du premier mélange et/ou du deuxième mélange comprend la coulée en bande du premier mélange et/ou du deuxième mélange, respectivement.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le premier mélange et/ou le deuxième mélange comprennent en outre entre 0,1 % et 10 % en poids d'un ou de plusieurs parmi un carbonate, un oxyde, un oxyde de tungstène, et un oxyde de zirconium d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux, sur la base du poids total du premier mélange et/ou du deuxième mélange, respectivement.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le déliantage (15) de la structure crue ou, quand le nombre de couches est de trois ou plus, de la structure crue multicouche, a lieu sous une atmosphère comprenant au moins 20 % en volume d'oxygène à une température entre 250 °C et 800 °C, de préférence entre 400 °C et 700 °C.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le frittage (16) de la structure multicouche déliantée comprenant des couches denses et des couches poreuses en alternance, a lieu sous une atmosphère inerte à une température entre 750 °C et 1400 °C, de préférence entre 900 °C et 1250 °C.
11. Électrolyte multicouche à l'état solide (26) obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant des couches denses et des couches poreuses en alternance, dans lequel le nombre de couches est au moins de deux, dans lequel chaque couche dense (27) comprend un premier composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux et présente une porosité de 40 % ou moins, et dans lequel chaque couche poreuse (28) comprend un deuxième composé comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux et présente une porosité d'au moins 40 %, dans lequel la porosité est mesurée par tomographie.
12. Électrolyte multicouche à l'état solide (26) selon la revendication 11, dans lequel le nombre de couches est de trois, dans lequel l'électrolyte multicouche à l'état solide (26) présente une configuration couche dense - couche poreuse - couche dense.
13. Électrolyte multicouche à l'état solide (26) selon l'une quelconque des revendications 11 à 12, dans lequel un ou les deux parmi les premier et deuxième composés comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et un métal alcalino-terreux, tels qu'un ou plusieurs éléments parmi le lithium, le sodium et le potassium.
14. Électrolyte multicouche à l'état solide (26) selon la revendication 13, dans lequel les un ou deux parmi les premier et deuxième composés comprenant un ou plusieurs éléments parmi un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux comprennent une structure de type grenat de lithium, de préférence un LLZO.
15. Batterie à l'état solide (20) comprenant un électrolyte multicouche à l'état solide (26) selon l'une quelconque des revendications 11 à 14.

Fig. 1

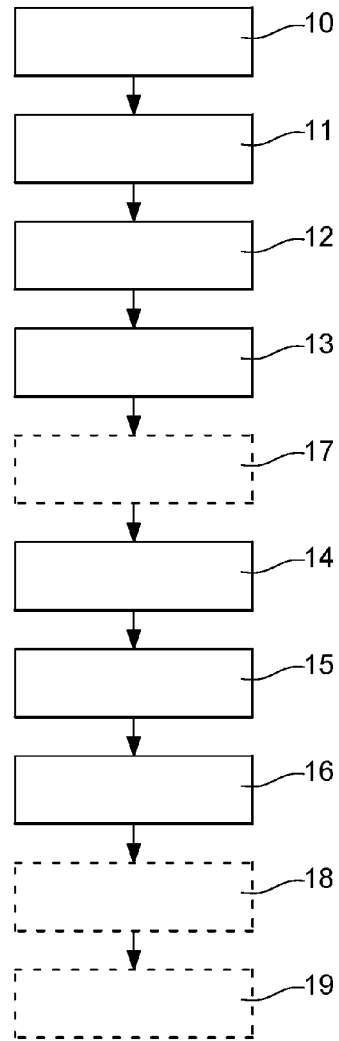


Fig. 2

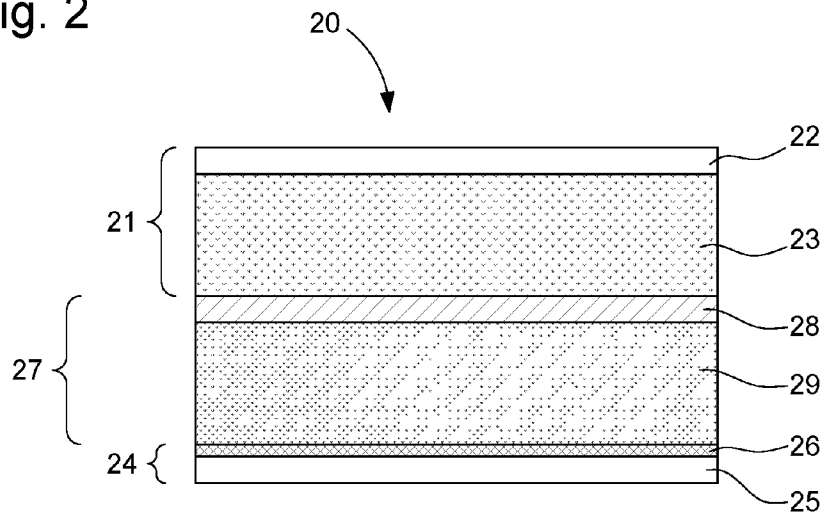


Fig. 3

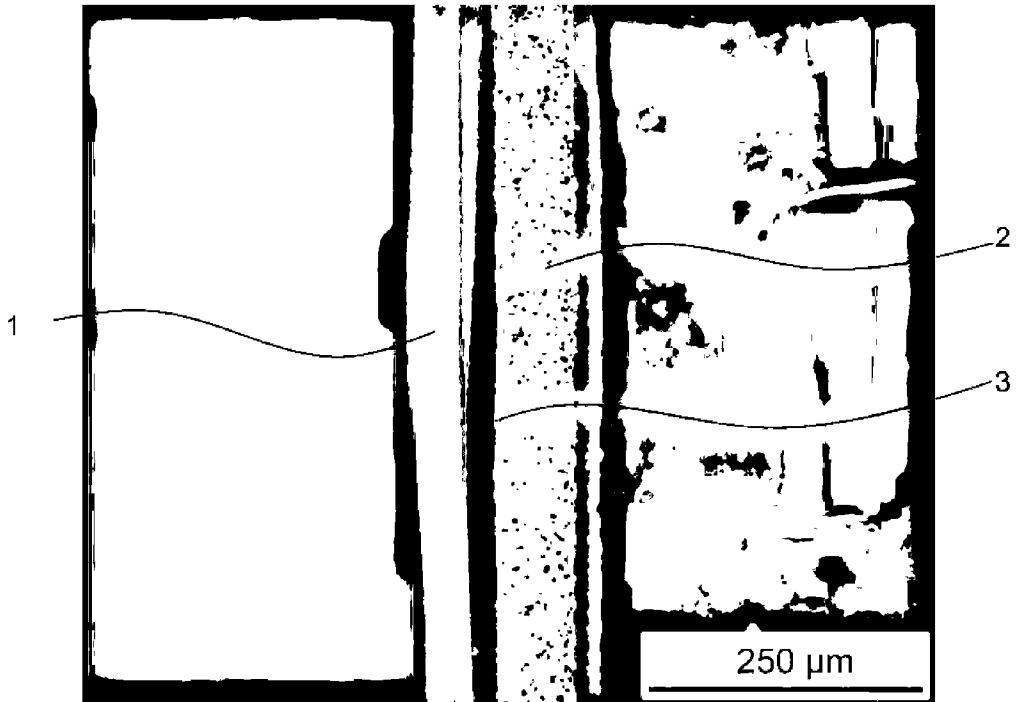


Fig. 4

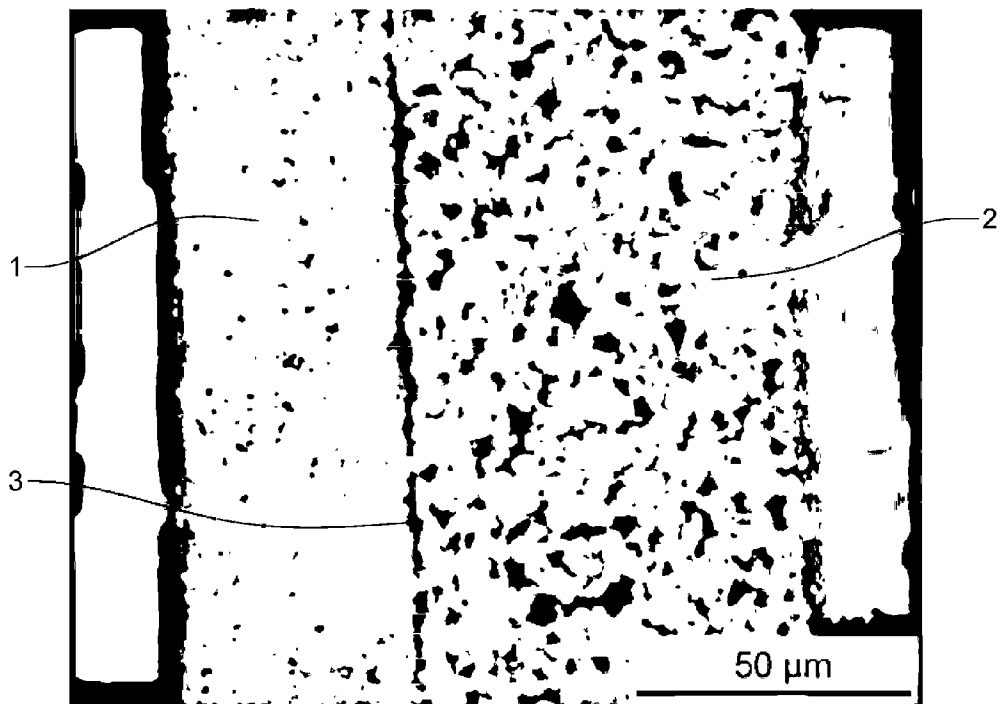


Fig. 5

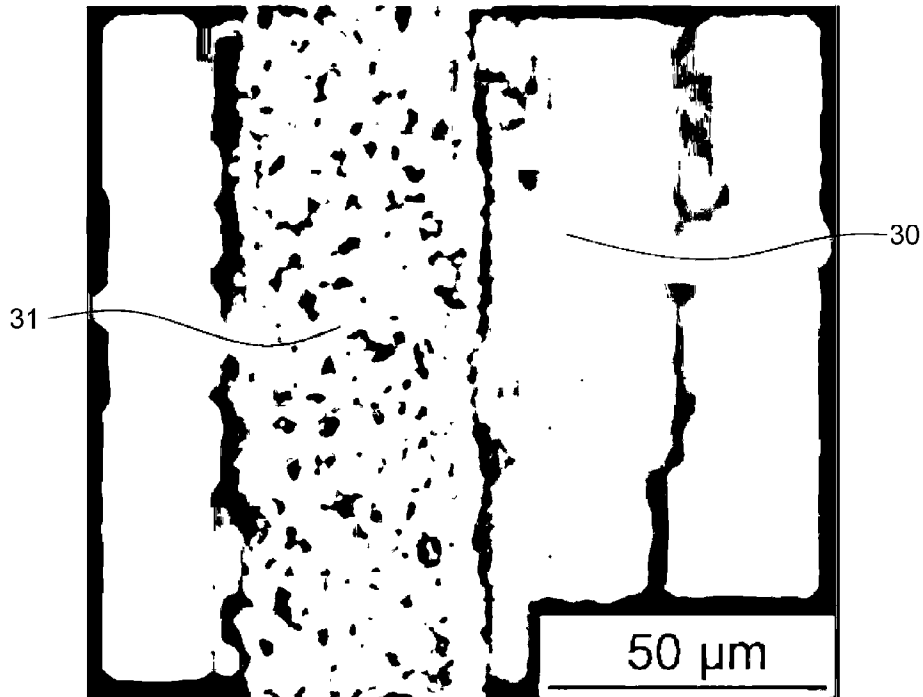


Fig. 6

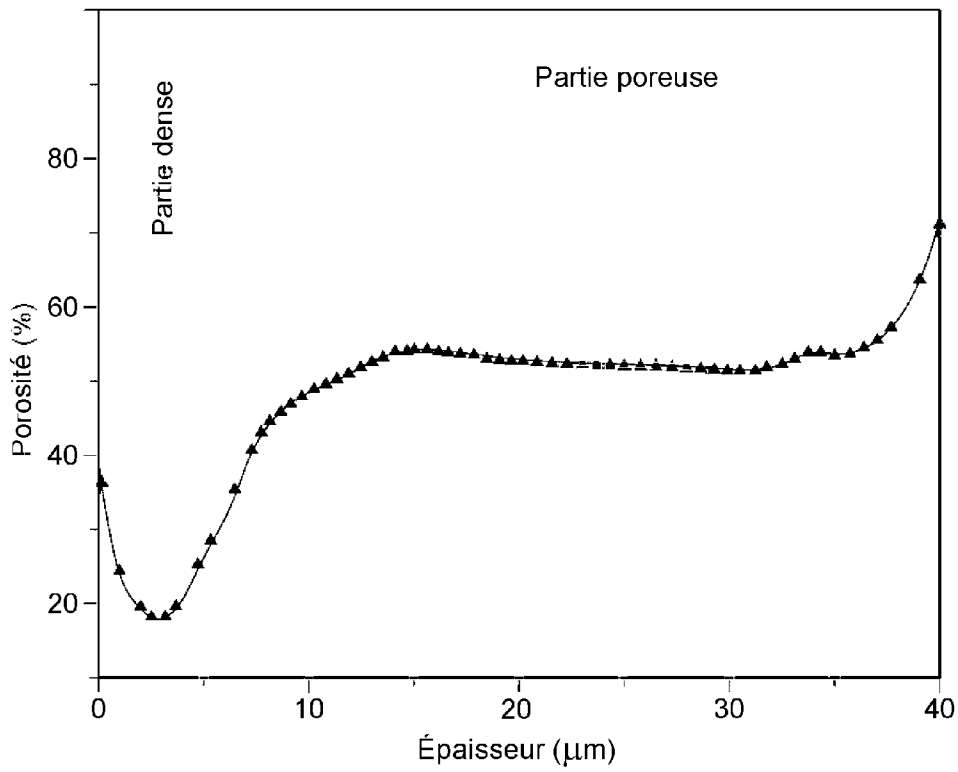


Fig. 7A

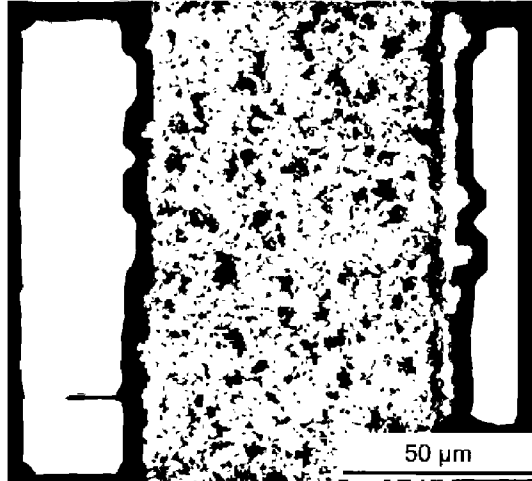


Fig. 7B

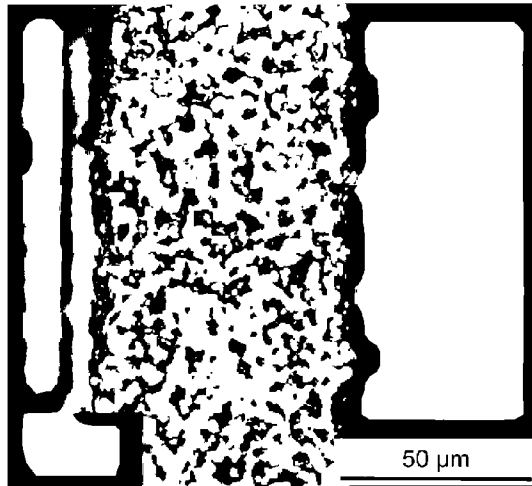


Fig. 7C

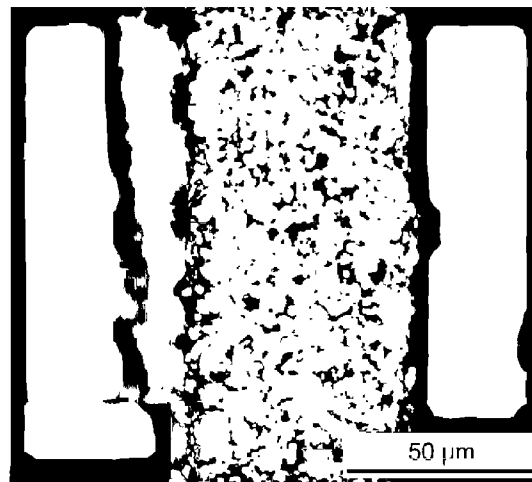


Fig. 8

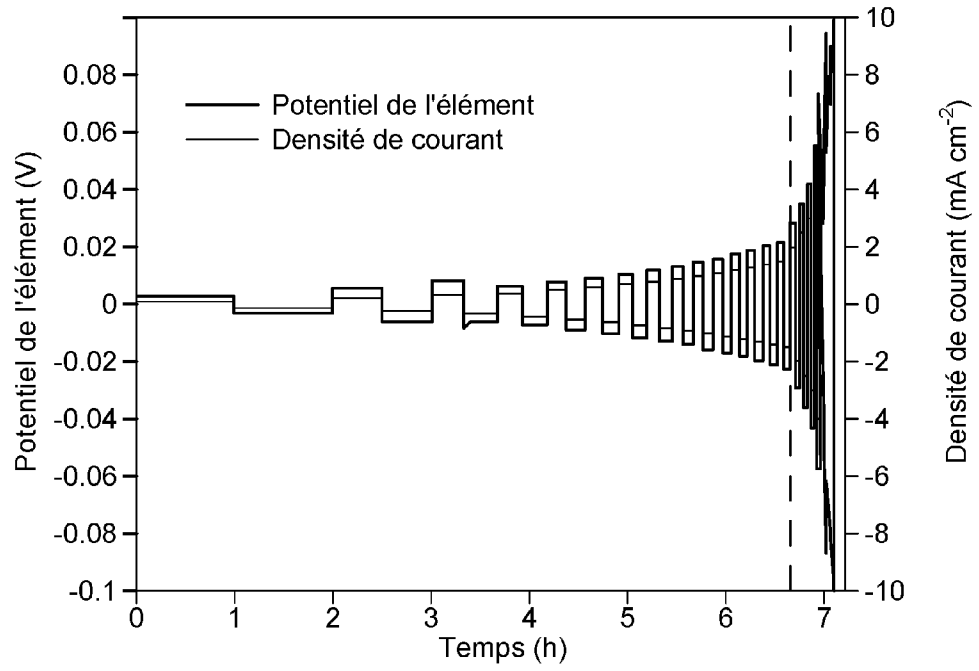


Fig. 9

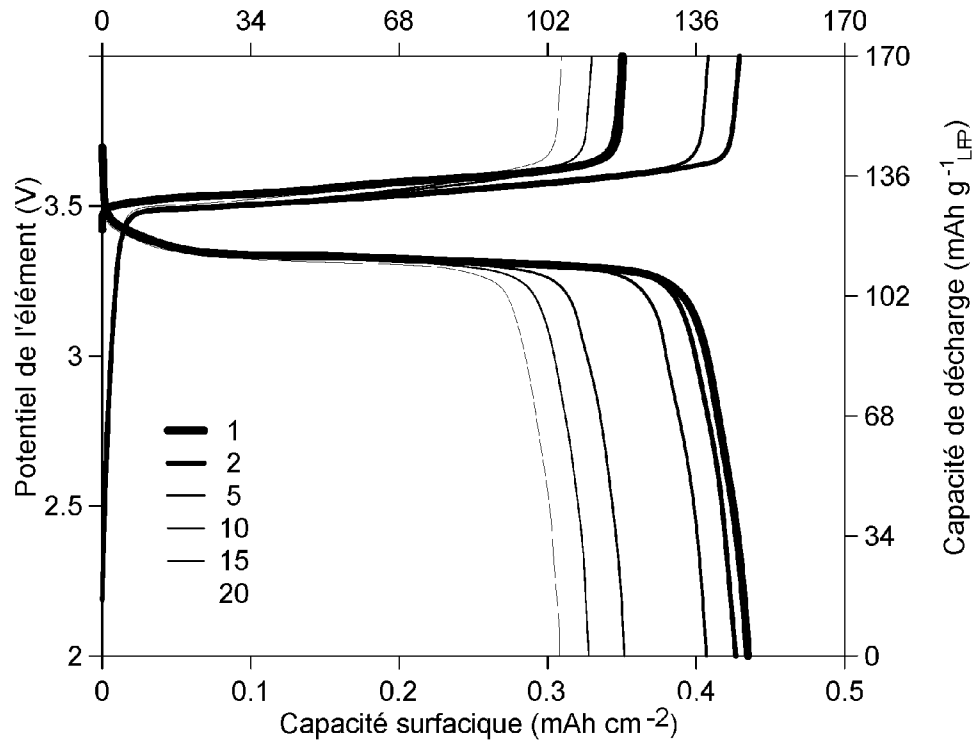


Fig. 10

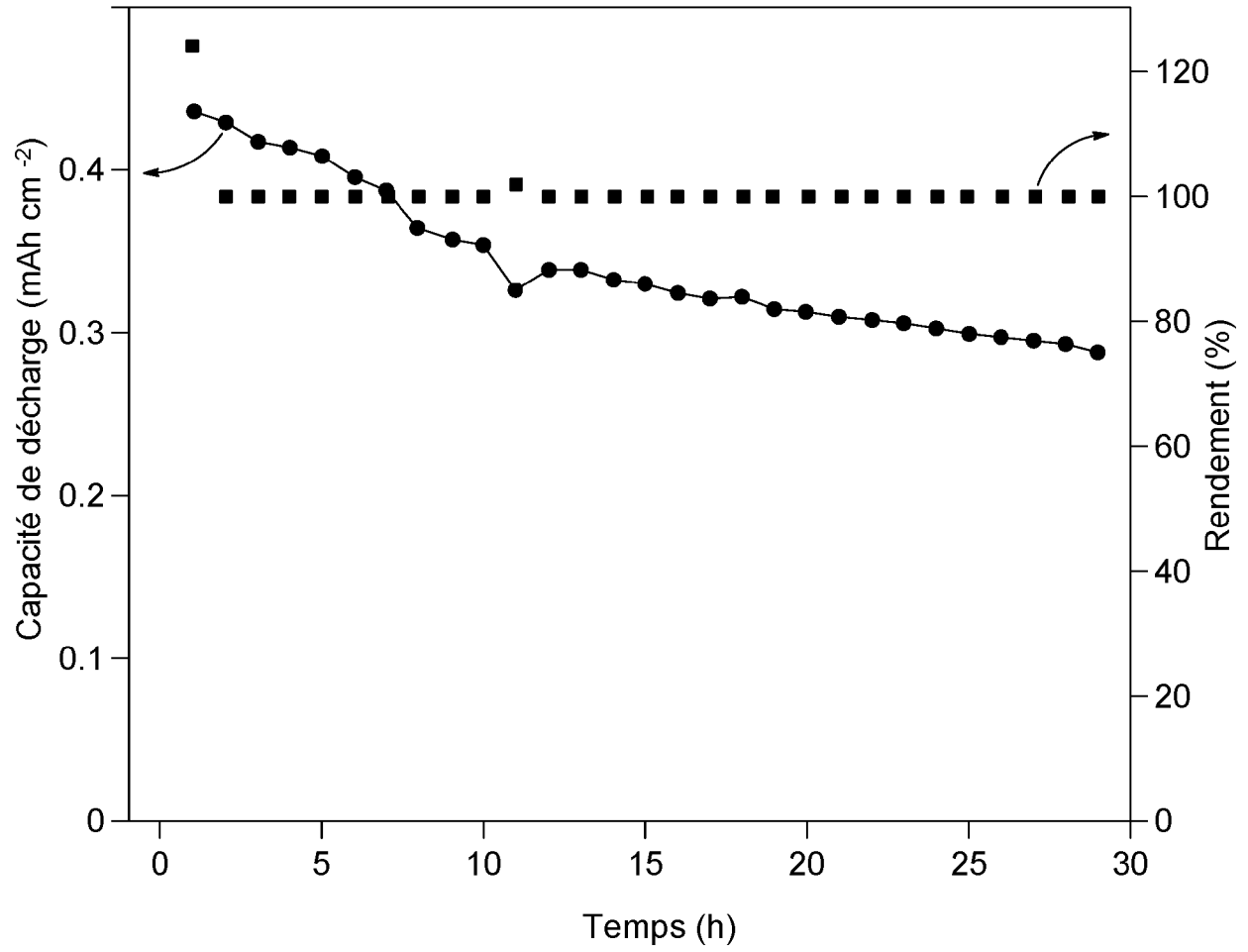


Fig. 11

