(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 129 936**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **21 12930**

(51) Int Cl[8] : ***C 01 D 1/02*** *(2022.01), H 01 M 10/052, H 01 M 10/056*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

(54) Procédé d'obtention d'un oxyde à haute entropie.

(22) **Date de dépôt :** 03.12.21.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 09.06.23 Bulletin 23/23.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 05.01.24 Bulletin 24/01.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *GREENFISH FRANCE Société par actions simplifiée (SAS)* —FR et *UNIVERSITE PARIS-SACLAY ETABLISSEMENT PUBLIC NATIONAL A CARACTERE SCIENTIFIQUE, CULTUREL, PROFESSIONNEL* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** MEENA Arun Kumar et FRANGER Sylvain.

(73) **Titulaire(s) :** GREENFISH FRANCE Société par actions simplifiée (SAS), UNIVERSITE PARIS-SACLAY ETABLISSEMENT PUBLIC NATIONAL A CARACTERE SCIENTIFIQUE, CULTUREL, PROFESSIONNEL.

(74) **Mandataire(s) :** REGIMBEAU.

FR 3 129 936 - B1

Description

Titre de l'invention : Procédé d'obtention d'un oxyde à haute entropie

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne le procédé d'obtention d'un oxyde à haute entropie, un oxyde à haute entropie obtenu selon ce procédé et ayant une conductivité essentiellement de nature ionique, ainsi que l'utilisation de cet oxyde à haute entropie comme électrolyte solide conducteur des ions d'un métal alcalin.

[0002] La présente invention concerne également le domaine des batteries rechargeables tout solide inorganiques incorporant un tel électrolyte, ainsi que les véhicules, les appareils électroniques autonomes ainsi que les réseaux intelligents d'électricité comportant de telles batteries.

ETAT DE LA TECHNIQUE

[0003] Les batteries actuelles de type Li-ion arrivent au maximum de leurs capacités de stockage d'énergie de l'ordre de 300 Wh/kg. De plus, elles utilisent des matériaux onéreux et/ou dont l'extraction minière pose des problèmes environnementaux, en particulier le cobalt. Elles utilisent un électrolyte liquide, source de vieillissement prématuré et d'insécurité car il peut être à l'origine de fuites ou d'inflammation. L'utilisation d'un électrolyte liquide complique également le recyclage des systèmes en fin de vie du fait de la présence de composés toxiques, difficiles à séparer et à éliminer.

[0004] Pour la mobilité électrique des voitures ou des avions par exemple, de nouvelles batteries sont nécessaires. Elles doivent être plus performantes avec une densité d'énergie supérieure à 500 Wh/kg, plus sûres car non susceptibles d'emballement thermique ou de s'enflammer et plus respectueuses de l'environnement en utilisant des matériaux moins toxiques, avec moins d'empreinte environnementale et plus facilement recyclables.

[0005] Les batteries solides constituent une solution à ces problèmes : en effet, elles n'utilisent pas de substances explosives et/ou de substances volatiles, elles ne sont pas sujettes à des phénomènes de fuite, leur fabrication est plus simple et ne nécessite pas d'emballage métallique complexe, elles offrent par ailleurs davantage de flexibilité dans les processus de fabrication et peuvent prendre des formes diverses.

[0006] Les électrolytes solides usuels sont souvent des sulfures ou des matériaux sulfochlorés qui présentent des problèmes de stabilité. Les électrolytes soufrés vont en effet avoir tendance à se décomposer en présence d'humidité. Les électrolytes solides de type LLZO (Lithium Lanthanum Zirconium Oxide) sont eux très sensibles à l'air et

peuvent se carbonater facilement.

[0007] Par ailleurs, la mauvaise compatibilité de ces électrolytes avec les matériaux usuels d'électrode rend nécessaire :

– l'inclusion d'un électrolyte polymère dans la cathode jouant à la fois le rôle de conducteur ionique et de liant
– ainsi que l'inclusion de couches additionnelles aux interfaces électrolyte/ électrode,

[0008] Zhou et al (1) décrit une batterie au Na tout solide rechargeable comprenant :

- une anode constituée de Na métal
- une cathode comprenant comme matériau d'insertion le composé $NaTi_2(PO_4)_3$, du noir de carbone et un électrolyte polymère (poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate – CPMEA)
- du NASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) comme électrolyte.

[0009] Afin d'éviter la croissance de dendrites métalliques, une couche interfaciale est formée in situ en chauffant anode et électrolyte ou bien une couche de polymère de type CPMEA est déposée entre l'anode et l'électrolyte.

[0010] La batterie décrite fonctionne à une température de 65°C.

[0011] Gao et al (2) décrit une batterie au Na tout solide rechargeable comprenant :

- une anode constituée de Na métal
- une cathode comprenant comme matériau d'insertion le composé $Na_2MnFe(CN)_6$, du noir de carbone et un électrolyte polymère (oxyde de polyethylène contenant du $NaClO_4$)
- du NASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) comme électrolyte.

[0012] A l'inverse de Zhou, de façon étonnante, Gao ne décrit pas la formation de dendrites de Na à l'interface sodium/NASICON.

[0013] La batterie décrite fonctionne à une température de 65°C.

[0014] Il est connu (table 1 dans Lu et al (3) et p2184 in Zhou et al (4)) que l'interface entre un électrolyte de type NASICON et une électrode est de faible qualité conduisant à l'existence d'une impédance interfaciale importante. La forte impédance existant entre les grains de l'électrolyte, couplée à cette forte impédance interfaciale, empêche l'utilisation de cet électrolyte à température ambiante.

[0015] L'ajout de composants additionnels ainsi que la mise en œuvre d'étapes supplémentaires de fabrication ne sont pas souhaités industriellement.

[0016] Il est également préférable que la batterie tout solide fonctionne à température ambiante.

[0017] D'un point de vue industriel, reste donc le besoin de développer des batteries tout solide inorganiques, pouvant fonctionner à température ambiante, et incorporant des électrolytes :

- ayant une bonne stabilité facilitant ainsi leur mise en œuvre ;
- et présentant une bonne compatibilité avec les matériaux d'électrode afin :
o de ne pas nécessiter l'utilisation d'un électrolyte polymère dans la cathode comme composant additionnel
o de ne pas nécessiter l'inclusion de couches additionnelles aux interfaces électrolyte/ électrodes.

[0018] Les électrolytes utilisés dans les batteries selon l'invention doivent avoir une conductivité essentiellement ionique pour pouvoir être utilisés en tant qu'électrolyte dans une batterie.

[0019] L'invention propose de nouvelles batteries inorganiques solides, répondant à ce besoin, comprenant une anode à base de métal alcalin et un électrolyte solide de type oxyde à haute entropie.

[0020] L'utilisation d'un métal alcalin de type lithium ou sodium en tant qu'anode dans une batterie rechargeable permet d'accroître notablement sa densité d'énergie massique et volumique, grâce, d'une part, aux capacités spécifiques importantes des métaux alcalins (3.861 mAh/g pour Li et 1.166 mAh/g pour Na) comparées au graphite (372 mAh/g) actuellement utilisé dans les batteries Li-ion et grâce, d'autre part, à la compacité unitaire des métaux plus élevée comparée aux électrodes de graphite de compacité proche de 0,3 et donc peu denses.

[0021] Les oxydes à haute entropie sont une nouvelle classe de matériaux découverts en 2015 (Rost et al. (5)).

[0022] Un oxyde à haute entropie présente un désordre de configuration, c'est-à-dire qu'il possède une haute entropie, avec une occupation aléatoire des cations métalliques sur le sous-réseau cubique à faces centrées d'une structure cubique de type NaCl tandis que l'autre sous-réseau est occupé par les anions d'oxygène.

[0023] La formule générale d'un oxyde à haute entropie est $(Mg_aCo_bNi_cCu_dZn_e)O$ où a, b, c, d et e désignent respectivement la fraction molaire du Mg, du Co, du Ni, du Cu et du Zn par rapport à l'ensemble des éléments métalliques, avec a+b+c+d+e=1. Les éléments métalliques sont présents sous forme de cations divalents.

[0024] Les éléments métalliques de l'oxyde peuvent être au nombre de 5 comme dans la composition générale donnée ci-dessus.

[0025] Les éléments métalliques sont présents préférentiellement en quantité équimolaires dans l'oxyde, c'est-à-dire que la fraction molaire de chaque élément métallique est égale à 0,2 (a=b=c=d=e=0,2).

[0026] La possibilité d'une substitution de cations métalliques par des ions alcalins a été démontrée (6). Les propriétés de conductivité ionique de tels composés sont connues mais aucune information relative à la stabilité de ces composés ou à leur compatibilité vis-à-vis des matériaux d'électrode n'est divulguée.

Résumé de l'invention

[0027] L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un oxyde à haute entropie de formule (I) :

- $A_xM_{1-x}O$ (I) où :
  - A désigne un métal alcalin ;
  - M est une combinaison d'éléments métalliques comprenant au moins 4 éléments choisis parmi le Mg, le Co, le Ni, le Cu et le Zn ;
  - x est la fraction molaire en métal alcalin A par rapport à la combinaison d'éléments métalliques M et au métal alcalin A, et est comprise entre 0,15 et 0,35, de préférence entre 0,30 et 0,35 ;
  - et O désigne l'oxygène ;
- comprenant les étapes successives suivantes, à partir d'un mélange broyé et compacté d'oxydes binaires des éléments métalliques de M et de carbonate alcalin source de A :
  - chauffage du mélange compacté à une température supérieure à 900°C sous air, puis ;
  - trempe sous pression partielle d'oxygène P_{ox}telle que 0 Pa ≤ P_{ox}< $2*10^4$ Pa du mélange compacté issu de l'étape de chauffe.

[0028] L'invention a également pour objet un oxyde à haute entropie tel que défini ci-dessus ayant une conductivité essentiellement de nature ionique.

[0029] Préférentiellement, l'élément M est une combinaison des 5 éléments métalliques suivants : le Mg, le Co, le Ni, le Cu et le Zn.

[0030] Préférentiellement, l'oxyde à haute entropie est choisi parmi

[0031] $Na_{0.3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}O$,$Li_{0.3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}O$,

[0032] $Na_{0.35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.65}O$ et $Li_{0.35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.65}O$.

[0033] Préférentiellement, l'élément M est une combinaison de 4 éléments métalliques choisis parmi le Mg, le Co, le Ni, le Cu et le Zn.

[0034] Préférentiellement, l'oxyde à haute entropie est choisi parmi

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$,

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$,

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$,

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$,

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.4}ZCu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.4}ZCu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$ et
$Li_{0,35}(Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$

[0035] L'invention a également pour objet l'utilisation d'un oxyde à haute tel que décrit ci-dessus en tant qu'électrolyte solide conducteur des ions du métal alcalin A.

[0036] L'invention a également pour objet une batterie rechargeable inorganique solide comprenant :

- une anode solide (1) comprenant un métal alcalin (A) ou un alliage de métal alcalin (A)
- une cathode solide (2) comprenant un composé d'insertion des ions de métal alcalin (A), ladite cathode (2) étant dépourvue de polymère
- une couche solide (3), positionnée entre l'anode (1) et la cathode (2), comprenant un électrolyte solide conducteur des ions de métal alcalin (A), ledit électrolyte solide comprenant un oxyde à haute entropie de formule (I) tel que décrit ci-dessus.

[0037] Préférentiellement, le métal alcalin de l'anode (1) est le sodium ou le lithium, de façon préférée le sodium.

[0038] Préférentiellement, le composé d'insertion de la cathode (2) est choisi parmi les oxydes, les phosphates et leurs mélanges.

[0039] Préférentiellement, le composé d'insertion de la cathode (2) est choisi parmi $Na_{0.7}MnO_2$, $NaCoO_2$, $NaTiO_2$, NaV_2O_5, $NaFePO_4$, $NaCrO_3$ et leurs mélanges.

[0040] Préférentiellement, la cathode (2) comprend en outre un oxyde à haute entropie conducteur des ions dudit métal alcalin, de formule (II) :

[0041] $A_yM'_{1-y}O$ (II) où :

- A désigne le métal alcalin
- M' est une combinaison d'éléments métalliques comprenant au moins 4

éléments choisis parmi le Mg, le Co, le Ni, le Cu et le Zn

- y est la fraction molaire en métal alcalin A par rapport à la combinaison d'éléments métalliques M' et au métal alcalin A, et est comprise entre 0,15 et 0,35, de préférence entre 0,30 et 0,35
- O désigne l'oxygène.

[0042] Préférentiellement, l'oxyde à haute entropie de la cathode (2) est de même composition que l'oxyde à haute entropie de la couche (3).

[0043] Préférentiellement, la cathode (2) comprend en outre du graphite.

[0044] Préférentiellement, la batterie massive est une batterie massive ou une micro-batterie couche mince.

[0045] L'invention a également pour objet l'utilisation d'une batterie rechargeable inorganique solide telle que décrite ci-dessus dont les opérations de charge et de décharge s'effectuent à une température comprise entre - 20°C et 100°C, de préférence entre 10°C et 40°C, de façon particulièrement préférée entre 15°C et 25°C.

[0046] L'invention a également pour objet un véhicule comportant une batterie rechargeable inorganique solide massive telle que décrite ci-dessus configurée pour stocker et alimenter ledit véhicule en énergie.

[0047] L'invention a également pour objet un appareil électronique autonome de type objet connecté comportant une batterie rechargeable inorganique solide massive ou une microbatterie telles que décrites ci-dessus configurée pour stocker et alimenter ledit appareil en énergie.

[0048] L'invention a également pour objet un réseau intelligent d'électricité de type Smart Grid comportant une batterie rechargeable inorganique solide massive telle que décrite ci-dessus configurée pour stocker et alimenter ledit réseau en énergie.

DESCRIPTION DES FIGURES

[0049] [Fig.1] : représente l'évolution de la conductivité ionique d'un oxyde à haute entropie de formule $A_x(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{1-x}O$ avec A = Li ou Na, en fonction de la fraction molaire x de métal alcalin comprise entre 0 et 0,32, à 20°C et 80°C (exemple 3)

[0050] [Fig.2] : représente le diffractogramme de rayons X pour l'oxyde à haute entropie de formule $Na_{0,4}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,6}O$ selon l'exemple 3. L'oxyde à haute entropie est donc de formule (I) $A_xM_{1-x}O$ telle que définie dans le texte avec x=0,4.

[0051] [Fig.3] : représente le diffractogramme de rayons X pour l'oxyde à haute entropie de formule $Na_{0,32}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,68}O$ selon l'exemple 3. L'oxyde à haute entropie est donc de formule (I) $A_xM_{1-x}O$ telle que définie dans le texte avec x=0,32.

[0052] [Fig.4] : représente, de haut en bas, le diffractogramme de rayons X de l'oxyde à haute entropie de formule $Li_{0.166}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.834}O$ à l'état initial

(diffractogramme du haut) , après 1 mois à température ambiante sous air (diffractogramme du milieu) et après 24h à température ambiante dans l'eau (diffractogramme du bas) selon l'exemple 4. L'oxyde à haute entropie est donc de formule (I) $A_xM_{1-x}O$ telle que définie dans le texte avec x=0,166.

[0053] [Fig.5] : schématise les étapes de fabrication et d'assemblage de la cathode (2) et de la couche d'électrolyte (3) dans une batterie massive selon l'invention, l'étape (I) correspondant à l'insertion des composants des couches individuelles sous forme de poudre, l'étape (II) étant l'étape de compactage des 2 couches simultanément

[0054] [Fig.6] : représente l'interface entre la cathode (2) et la couche (3) après l'étape d'assemblage (iii) illustrée sur la [Fig.5] de l'exemple 6.

[0055] [Fig.7] : schématise les étapes de fabrication et d'assemblage de la cathode (2) et de la couche d'électrolyte (3) dans une batterie massive selon l'invention selon un procédé alternatif à celui de la [Fig.5]. L'étape (I) correspond au compactage des couches individuelles, séparément. L'étape (II) correspond à l'assemblage des 2 couches individuelles et à leur compactage.

[0056] [Fig.8] : démontre l'absence d'auto-décharge et/ou de court-circuit sur 5h pour la cellule selon l'exemple 7.2 ayant la configuration suivante : électrode positive à base de Nickel – Manganèse – Cobalt (NMC) - carbone graphite - oxyde à haute entropie/ oxyde à haute entropie/lithium

[0057] [Fig.9] : représente les données de cyclage E (V /Li) en fonction du temps t à faible régime (C/100) pour la cellule selon l'exemple 7.2 ayant la configuration suivante : électrode positive à base de Nickel – Manganèse – Cobalt (NMC) - carbone graphite - oxyde à haute entropie/oxyde à haute entropie/lithium

[0058] [Fig.10] : représente les données de cyclage E (V /Na) en fonction du temps t à faible régime (C/100) pour la cellule selon l'exemple 7.2 ayant la configuration suivante : électrode positive à base de $NaCoO_2$ - carbone graphite - oxyde à haute entropie/oxyde à haute entropie/Na métal

[0059] [Fig.11] : représente la rétention de capacité en fonction du nombre de cycles N de charge/décharge de la cellule selon l'exemple 7.2 ayant la configuration suivante : électrode positive à base de $NaCoO_2$ - carbone graphite - oxyde à haute entropie/oxyde à haute entropie/Na métal

[0060] [Fig.12] : représente les données de cyclage E (V /Na) en fonction du temps t à faible régime (C/100) pour la cellule selon l'exemple 7.2 ayant la configuration suivante: électrode positive à base de $Na_{0.7}MnO_2$ - carbone graphite - oxyde à haute entropie/ oxyde à haute entropie/Na métal

[0061] [Fig.13] : représente la rétention de capacité en fonction du nombre de cycles N de charge/décharge de la cellule selon l'exemple 7.2 ayant la configuration suivante : électrode positive à base de $LiMnO_2$ - carbone graphite - oxyde à haute entropie/oxyde

à haute entropie/Li métal

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0062] Il est du mérite des inventeurs :

- d'avoir montré que les oxydes à haute entropie ici décrits présentent une stabilité améliorée par rapport à des électrolytes solides usuels du type sulfures et matériaux sulfochlorés, ce qui facilite leur mise en œuvre
- d'avoir démontré que les oxydes à haute entropie ici décrits présentent une excellente compatibilité avec les matériaux d'électrodes.

[0063] Du fait de leur nature chimique, les oxydes à haute entropie présentent une excellente compatibilité avec les matériaux d'électrode positive à base de Na ou de Li qui sont eux-mêmes souvent des oxydes. Cette excellente compatibilité est toutefois surprenante car les oxydes à haute entropie contiennent des éléments comme le Cu susceptibles de réagir avec les matériaux d'électrode. Toutefois, aucune interaction n'est observée dans les batteries selon l'invention.

[0064] La compatibilité des oxydes à haute entropie vis-à-vis du Na et du Li constitutifs de l'électrode négative est également très bonne.

[0065] Par rapport aux autres batteries tout solide de l'art antérieur, cette excellente compatibilité avec les matériaux d'électrode permet de résoudre les problèmes susnommés :

- il n'est pas nécessaire d'inclure de couches additionnelles aux interfaces électrolyte/électrode, réduisant ainsi la chute ohmique au sein de la batterie ;
- il n'est pas nécessaire d'inclure un électrolyte polymère dans la cathode.

[0066] Les inventeurs ont par ailleurs démontré que, selon les conditions de trempe mises en œuvre lors de la synthèse de l'oxyde à haute entropie, celui-ci peut avoir une conductivité essentiellement ionique ou une conductivité mixte (ionique et électronique). De façon inattendue, une conductivité de nature essentiellement ionique peut être obtenue.

[0067] Les oxydes à haute entropie peuvent ainsi être utilisés comme électrolyte dans des batteries fonctionnant à température ambiante compte-tenu de leur conductivité ionique élevée à température ambiante.

[0068] Par rapport aux batteries Li-ion commercialisées, les batteries solides selon l'invention présentent en outre l'avantage de pouvoir être fabriquées à partir de matériaux exempts d'éléments comme le Co, dont l'extraction minière pose des problèmes environnementaux, ce qui constitue un avantage certain en terme de respect de l'environnement.

Définitions

[0069] Par « batterie inorganique », on entend au sens de la présente invention, une batterie dont tous les constituants sont de nature inorganique, c'est-à-dire qu'aucun des

constituants ne comprend de liaison covalente C-H entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène. Ainsi le carbone graphite n'étant constitué que d'atomes de carbone est assimilé à un composé inorganique.

[0070] Par « batterie tout solide », on entend, au sens de la présente invention, une batterie dont tous les constituants sont solides, c'est-à-dire dont aucun des constituants n'est liquide contrairement aux batteries comprenant des électrolytes liquides.

[0071] Par « oxyde à haute entropie » ou Heox, on entend, au sens de la présente invention, un oxyde de formule (I) présentant un désordre de configuration avec une occupation aléatoire des cations métalliques sur le sous-réseau cubique à faces centrées d'une structure cubique de type NaCl tandis que l'autre sous-réseau est occupé par les anions d'oxygène. Les cations métalliques sont les cations de la combinaison d'éléments métalliques M comprenant au moins 4 éléments choisis parmi le Mg, le Co, le Ni, le Cu et le Zn ainsi que les cations de métal alcalin A selon la formule (I). Dans la présente demande, les termes « oxyde à haute entropie » et Heox peuvent être utilisés indifféremment.

[0072] Par « trempe », on entend, au sens de la présente invention, un traitement thermique consistant à refroidir de façon rapide une composition qui a été chauffée. A minima, le refroidissement est plus rapide que si la composition est laissée à refroidir à l'air, sous pression atmosphérique et à température ambiante. Ici, la composition sera le plus souvent un mélange de poudres, en particulier un mélange de poudre compacté.

[0073] Par « cathode » ou électrode positive, on entend, au sens de la présente invention, l'électrode de la batterie comprenant le matériau d'insertion (ou matériau actif) capable d'insérer les ions de métal alcalin lors de l'opération de décharge de la batterie.

[0074] Par « anode » ou électrode négative, on entend, au sens de la présente invention, l'autre électrode de la batterie.

[0075] Par « microbatterie », on entend, au sens de la présente invention, un accumulateur tout solide miniaturisé d'épaisseur micrométrique préparé par dépôts successifs de différentes couches minces dont l'aire varie de quelques mm^2 à quelques cm^2.

[0076] Par « batterie massive », on entend, au sens de la présente invention, un accumulateur tout solide d'épaisseur centimétrique.

[0077] Par « électrolyte », on entend, au sens de la présente invention, un matériau conducteur contenant des ions mobiles.

[0078] Par « conducteur essentiellement ionique » ou matériau ayant une « conductivité essentiellement de nature ionique », on entend, au sens de la présente invention, un matériau présentant un ratio conductivité ionique/conductivité électronique supérieur à 10 000. Dans ce cas, le matériau peut être considéré comme ayant une conductivité essentiellement ionique.

[0079] Par oxyde à haute entropie « dépourvu de conductivité électronique », on entend, au

sens de la présente invention, un oxyde à haute entropie, présentant une conductivité électronique aussi faible que possible. Une valeur seuil de 10^{-8}S/cm est définie, au-delà de laquelle la conductivité électronique est considérée comme trop élevée pour un usage dans une batterie selon l'invention.

[0080] Par « température ambiante », on entend, au sens de la présente invention, une température comprise entre 15°C et 40°C, préférentiellement entre 20°C et 25°C.

[0081] Un objet de l'invention concerne l'utilisation d'un oxyde à haute entropie de formule (I) :

- $A_xM_{1-x}O$ (I) où
  - A désigne un métal alcalin ;
  - M est une combinaison d'éléments métalliques comprenant au moins 4 éléments choisis parmi le Mg, le Co, le Ni, le Cu et le Zn ;
  - x est la fraction molaire en métal alcalin A par rapport à l'ensemble des éléments métalliques de M et au métal alcalin A dans l'oxyde à haute entropie (I) et est comprise entre 0,15 et 0,35, de préférence entre 0,30 et 0,35 ;
  - et O désigne l'oxygène ;
- préparé selon un procédé comprenant les étapes successives suivantes, à partir d'un mélange broyé et compacté d'oxydes binaires des éléments métalliques de M et de carbonate alcalin source de A:
  - chauffage du mélange compacté à une température supérieure à 900°C sous air, puis ;
  - trempe sous pression partielle d'oxygène P_{ox}telle que 0 Pa ≤ P_{ox}< $2*10^4$ Pa du mélange compacté issu de l'étape de chauffe

[0082] comme électrolyte solide conducteur des ions du métal alcalin A.

[0083] Le mélange broyé et compacté d'oxydes binaires des éléments métalliques de M et de carbonate alcalin source de A est chauffé à une température supérieure à 900°C sous air, puis est soumis à une trempe sous pression partielle d'oxygène inférieure à $2*10^4$ Pa.

[0084] Les étapes de chauffe et de trempe sont réalisées consécutivement, sans étape intermédiaire.

[0085] Le procédé comportant la trempe du mélange compacté sous pression partielle d'oxygène pourrait créer des lacunes d'oxygène. La présence de ces lacunes pourrait expliquer les propriétés de conductivité essentiellement ionique des oxydes à haute entropie ainsi obtenus.

[0086] <u>Composition de l'oxyde à haute entropie de formule (I)</u>

[0087] La présence de cations du métal alcalin (A) dans la composition de l'oxyde à haute entropie de formule (I) et son procédé de préparation permettent de lui conférer des

propriétés de conductivité spécifique, en particulier des propriétés de conductivité essentiellement de nature ionique.

[0088] Le métal alcalin A est préférentiellement le Na ou le Li, de façon préférée le sodium.

[0089] M est une combinaison d'éléments métalliques comprenant au moins 4 éléments choisis parmi le Mg, le Co, le Ni, le Cu et le Zn.

[0090] Ainsi M est utilisé pour désigner une combinaison des 5 éléments Mg, Co, Ni, Cu et Zn ou une combinaison de 4 éléments métalliques choisis parmi Mg, Co, Ni, Cu et Zn.

[0091] Lorsque les éléments métalliques sont au nombre de 5, la formule générale de l'oxyde à haute entropie peut alors s'écrire $A_x(Mg_\alpha Co_\beta Ni_\gamma Cu_\delta Zn_\varepsilon)_{1-x}O$ où α, β, γ, δ et ε désignent respectivement la fraction molaire du Mg, du Co, du Ni, du Cu et du Zn par rapport à l'ensemble des éléments métalliques de M, avec $\alpha+\beta+\gamma+\delta+\varepsilon=1$.

[0092] La fraction molaire de chaque élément métallique est alors avantageusement comprise entre 0,15 et 0,25.

[0093] Les éléments métalliques sont présents préférentiellement en quantité équimolaires dans l'oxyde, c'est-à-dire que la fraction molaire de chaque élément métallique par rapport à l'ensemble des éléments métalliques de M, est égale à 0,2.

[0094] La formule générale de l'oxyde est alors $A_x(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{1-x}O$.

[0095] Avantageusement, l'oxyde à haute entropie est choisi parmi :

[0096] $Na_{0.3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}O$,$Li_{0.3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}O$,

[0097] $Na_{0.35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.65}O$ et $Li_{0.35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.65}O$,

[0098] Les éléments métalliques de l'oxyde à haute entropie peuvent également être au nombre de 4.

[0099] Dans ce cas, la fraction molaire de chacun des 4 éléments par rapport aux 4 éléments métalliques de M est avantageusement comprise entre 0,2 et 0,4.

[0100] De façon préférée, la fraction molaire de 3 des éléments métalliques par rapport aux 4 éléments métalliques de M est égale à 0,2 et la fraction molaire du quatrième élément par rapport aux 4 éléments métalliques de M est égale à 0,4.

[0101] Les éléments métalliques sont présents préférentiellement en quantités équimolaires dans l'oxyde, c'est-à-dire que la fraction molaire de chaque élément métallique par rapport à l'ensemble des éléments métalliques de M, est égale à 0,25.

[0102] M peut être est une combinaison des 4 éléments métalliques suivants : Mg, Co, Ni, et Zn et l'oxyde à haute entropie est alors décrit par la formule générale

[0103] $A_x(Mg_\alpha Co_\beta Ni_\gamma Zn_\varepsilon)_{1-x}O$ où α, β, γ et ε désignent respectivement la fraction molaire du Mg, du Co, du Ni et du Zn par rapport à l'ensemble des éléments métalliques de M, avec $\alpha+\beta+\gamma+\varepsilon=1$.

[0104] Parmi les oxydes correspondant à cette combinaison, citons, à titre illustratif mais non limitatif :

[0105] $A_x(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{1-x}O$

[0106] $A_x(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{1-x}O$

[0107] $A_x(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{1-x}O$

[0108] $A_x(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{1-x}O$

[0109] M peut être est une combinaison des 4 éléments métalliques suivants : Mg, Co, Ni, et Cu et l'oxyde à haute entropie est alors décrit par la formule générale

[0110] $A_x(Mg_\alpha Co_\beta Ni_\gamma Cu_\delta)_{1-x}O$ où α, β, γ et δ désignent respectivement la fraction molaire du Mg, du Co, du Ni et du Cu par rapport à l'ensemble des éléments métalliques de M, avec $\alpha+\beta+\gamma+\delta=1$.

[0111] M peut être est une combinaison des 4 éléments métalliques suivants : Mg, Co, Cu et Zn et l'oxyde à haute entropie est alors décrit par la formule générale

[0112] $A_x(Mg_\alpha Co_\beta Cu_\delta Zn_\varepsilon)_{1-x}O$ où α, β, δ et ε désignent respectivement la fraction molaire du Mg, du Co, du Cu et du Zn par rapport à l'ensemble des éléments métalliques, avec $\alpha+\beta+\delta+\varepsilon=1$.

[0113] M peut être est une combinaison des 4 éléments métalliques suivants : Co, Ni, Cu et Zn et l'oxyde à haute entropie est alors décrit par la formule générale

[0114] $A_x(Co_\beta Ni_\gamma Cu_\delta Zn_\varepsilon)_{1-x}O$ où β, γ, δ et ε désignent respectivement la fraction molaire du Co, du Ni, du Cu et du Zn par rapport à l'ensemble des éléments métalliques de M, avec $\beta+\gamma+\delta+\varepsilon=1$.

[0115] M peut être est une combinaison des 4 éléments métalliques suivants : Mg, Ni, Cu et Zn et l'oxyde à haute entropie est alors décrit par la formule générale

[0116] $A_x(Mg_\alpha Ni_\gamma Cu_\delta Zn_\varepsilon)_{1-x}O$ où α, γ, δ et ε désignent respectivement la fraction molaire du Mg, du Ni, du Cu et du Zn par rapport à l'ensemble des éléments métalliques de M, avec $\alpha+\gamma+\delta+\varepsilon=1$.

[0117] Pour des raisons environnementales, la combinaison Mg/Ni/Cu/Zn sans Co est particulièrement préférée.

[0118] Parmi les oxydes correspondant à cette combinaison, citons à titre illustratif mais non limitatif :

[0119] $A_x(Mg_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{1-x}O$

$A_x(Mg_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{1-x}O$

$A_x(Mg_{0.2}Cu_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{1-x}O$

$A_x(Mg_{0.4}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{1-x}O$

[0120] Avantageusement, l'oxyde à haute entropie est choisi parmi :

[0121] $Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.4}ZCu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.4}ZCu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,65}O$

$Na_{0,3}(Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$

$Li_{0,3}(Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$

$Na_{0,35}(Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$

$Li_{0,35}(Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$

[0122] x est la fraction molaire en métal alcalin A par rapport à l'ensemble des éléments métalliques de M et au métal alcalin A.

[0123] Le métal alcalin A doit être présent en quantité suffisante pour conférer des propriétés de conductivité intéressantes à l'oxyde à haute entropie, en particulier à température ambiante.

[0124] Si x est trop élevé, au moins certains des composés obtenus ne sont plus monophasiques. Cela est illustré dans l'exemple 3 pour la fabrication d'un composé avec x=0,4 qui montre la présence d'impureté(s) accompagnant l'oxyde à haute entropie principal qui affiche une composition proche de x = 0,35 (Na). Le composé obtenu n'étant pas pur, ses propriétés de conductivité ionique sont détériorées.

[0125] x est compris entre 0,15 et 0,35, de préférence entre 0,20 et 0,35, de préférence entre 0,25 et 0,35, de façon particulièrement préférée entre 0,30 et 0,35.

[0126] Si l'introduction de l'élément alcalin A permet de conférer des propriétés de conductivité ionique à l'oxyde à haute entropie, son utilisation en tant qu'électrolyte solide dans une batterie nécessite que sa conductivité électronique soit négligeable par rapport à sa conductivité de nature ionique.

[0127] De façon surprenante, il a été démontré que le procédé de fabrication de l'oxyde à haute entropie a une influence sur les valeurs des composantes de la conductivité de l'oxyde et qu'une conductivité essentiellement ionique peut être obtenue en mettant en œuvre des conditions de trempe appropriées.

[0128] Procédé d'obtention de l'oxyde à haute entropie de formule (I)

[0129] L'oxyde à haute entropie de formule (I) peut être préparé à partir des oxydes métalliques binaires des éléments métalliques de M et d'un carbonate alcalin, source de l'élément alcalin A. Dans ce cas, les oxydes métalliques binaires sont par exemple MgO, Co_3O_4, Ni_2O_3, CuO et ZnO.

[0130] Le procédé de préparation de l'oxyde à haute entropie comprend les étapes successives suivantes, à partir d'un mélange broyé et compacté d'oxydes binaires des éléments métalliques de M et de carbonate alcalin :

- chauffage du mélange compacté à une température supérieure à 900°C sous air, puis
- trempe sous pression partielle d'oxygène P_{ox}telle que 0 Pa ≤ P_{ox}< $2*10^4$ Pa du mélange compacté issu de l'étape de chauffe

[0131] Le mélange broyé et compacté d'oxydes binaires des éléments métalliques de M et de carbonate alcalin source de A est chauffé à une température supérieure à 900°C sous air, puis est soumis à une trempe sous pression partielle d'oxygène inférieure à $2*10^4$ Pa.

[0132] Selon un mode de réalisation, les étapes de chauffe et de trempe sont réalisées consécutivement, sans étape intermédiaire.

– Etape de chauffage du mélange broyé et compacté à une température supérieure à 900°C sous air - constituant l'étape (d) dans le procédé particulier qui suit

[0133] Le mélange broyé et compacté d'oxydes binaires des éléments métalliques de M et de carbonate alcalin source de A est chauffé à une température supérieure à 900°C, de préférence à une température comprise entre 900°C et 1100°C, de façon particulièrement préférée à une température comprise entre 950°C et 1050°C.

[0134] L'opération de chauffe peut comprendre une rampe de montée en température comprise entre 50°C/h et 1000°C/h, préférentiellement entre 100°C/h et 300°C/h. La montée en température peut être discontinue avec la présence de paliers avec maintien de la température.

[0135] La durée totale de l'étape de chauffe incluant la montée en température est avantageusement comprise entre 7,5h et 20h, préférentiellement entre 18h et 19h.

– trempe du produit obtenu à l'issue de l'étape de chauffe sous pression partielle d'oxygène inférieure à $2*10^4$ Pa – constituant l'étape (e) dans le procédé particulier qui suit

[0136] La trempe peut être réalisée en refroidissant le produit obtenu à l'issue de l'étape de chauffe à température ambiante.

[0137] Selon un mode de réalisation, la trempe peut être réalisée en plaçant le produit obtenu à l'issue de l'étape de chauffe dans un environnement à température ambiante sous

pression partielle d'oxygène inférieure à $2*10^4$ Pa.

[0138] Selon un mode de réalisation, la trempe est réalisée de façon à ce que la température du produit obtenu à l'issue de l'étape de chauffe, dont le volume est compris entre 0,05cm^3 et 10cm^3, passe de 900°C à 30°C en 30 minutes environ.

[0139] La trempe peut être réalisée en refroidissant le produit obtenu à l'issue de l'étape de chauffe à une température comprise entre 100°C et 15°C, préférentiellement à une température comprise en 100°C et 25°C, de façon particulièrement préférée à une température comprise entre 50°C et 25°C.

[0140] La trempe peut être réalisée en refroidissant le produit obtenu à l'issue de l'étape de chauffe à une température inférieure à la température ambiante, préférentiellement à une température comprise entre moins 175°C et 25°C, de façon particulièrement préférée entre 20°C et 25°C.

[0141] Par exemple, dans le cas de la trempe d'un matériau de volume 0,1cm^3 effectuée sous vide en plaçant le produit obtenu à l'issue de l'étape de chauffe dans un environnement à température ambiante, la température de l'échantillon passe de 900°C à température ambiante en 30 minutes.

[0142] Les caractéristiques thermiques de la trempe peuvent être ajustées selon la nature et l'épaisseur du produit compacté de façon à obtenir un matériau présentant une conductivité de nature essentiellement ionique et dépourvu de conductivité électronique.

[0143] La trempe est réalisée sous une pression partielle d'oxygène comprise entre 0 Pa et $2*10^4$ Pa.

[0144] La trempe peut être réalisée sous atmosphère inerte ou bien dans l'air sous vide.

[0145] La trempe peut être réalisée sous atmosphère inerte, donc sous une pression partielle d'oxygène égale à 0 Pa.

[0146] L'atmosphère inerte peut être une atmosphère d'azote ou d'argon.

[0147] La trempe peut être réalisée dans l'air sous vide, c'est-à-dire sous pression partielle d'oxygène inférieure à $2*10^4$ Pa.

[0148] Lorsque la trempe est réalisée dans l'air sous vide, la valeur du vide peut être caractérisée par la pression de l'air. Ainsi un vide de 1000 Pa correspond à une pression d'air de 1000 Pa.

[0149] Préférentiellement, la trempe est réalisée sous un vide compris entre 0,1 Pa et 1000 Pa, de façon particulièrement préférée entre 0,1 Pa et 1 Pa.

[0150] Comme illustré dans l'exemple 1, la mise en œuvre de conditions de trempe usuelles, c'est-à-dire sous air à une pression partielle d'oxygène de $2*10^4$ Pa avec refroidissement dans l'azote liquide, conduit à l'obtention d'un oxyde à haute entropie présentant une conductivité électronique trop élevée, non compatible avec une utilisation en tant qu'électrolyte solide.

[0151] Sans vouloir être lié à une quelconque théorie, la conductivité ionique des oxydes à haute entropie semble être liée à l'introduction des ions du métal alcalin A dans la maille cristalline ainsi qu'à la création de lacunes d'oxygène permettant la mobilité des ions du métal alcalin. Lorsque la trempe est réalisée dans l'air sous vide, il se produit un dégazage partiel d'oxygène conduisant à la formation de lacunes d'oxygène alors qu'une structure plus organisée donc présentant une conductivité ionique plus réduite est obtenue par une trempe dans l'azote liquide.

[0152] Selon un mode de réalisation, le procédé de préparation de l'oxyde à haute entropie de formule (I) comprend les étapes suivantes :

[0153] a) mélange des oxydes binaires des éléments métalliques de M et du carbonate alcalin ;

[0154] b) broyage du mélange ;

[0155] c) compactage du mélange broyé ;

[0156] d) chauffage du produit obtenu à l'issue de l'étape c) à une température supérieure à 900°C sous air ;

[0157] e) trempe du produit obtenu à l'issue de l'étape d) sous une pression partielle d'oxygène P_{ox} telle que P_{ox}telle que $0\ Pa \leq P_{ox} < 2*10^4\ Pa$.

[0158] Selon un mode de réalisation, les étapes de chauffe d) et de trempe e) sont réalisées consécutivement, sans étape intermédiaire.

[0159] *a) mélange d'oxydes binaires des éléments métalliques de M et du carbonate alcalin*

[0160] L'oxyde à haute entropie de formule (I) peut être préparé à partir des oxydes métalliques binaires des éléments métalliques de M et d'un carbonate alcalin, source de l'élément alcalin A. Dans ce cas, les oxydes métalliques binaires sont par exemple MgO, Co_3O_4, Ni_2O_3, CuO et ZnO.

[0161] Les proportions relatives des différents oxydes sont déterminées en fonction de la fraction molaire souhaitée de chacun des éléments métalliques dans l'oxyde à haute entropie.

[0162] Les proportions relatives du carbonate alcalin et des différents oxydes sont déterminées en fonction de la fraction molaire x en élément alcalin A souhaitée dans l'oxyde à haute entropie.

[0163] Lorsque l'élément alcalin est le Li ou le Na, le carbonate alcalin est avantageusement respectivement Li_2CO_3 et Na_2CO_3.

[0164] Avantageusement, les oxydes métalliques binaires des éléments métalliques de M et le carbonate alcalin, source de l'élément alcalin A, se présentent sous la forme de poudres.

[0165] *b) broyage du mélange*

[0166] Le broyage des poudres du mélange est réalisé au moyen de tout équipement permettant d'obtenir des particules broyées de taille micrométrique dont le diamètre

moyen en nombre d50 (signifiant que 50% des particules ont un diamètre inférieur au d50 et 50% ont un diamètre supérieur au d50) mesuré au Microscope Electronique à Balayage (MEB) est avantageusement compris entre 1 et 10 µm.

[0167] Le broyage peut ainsi être réalisé au moyen d'un broyeur/mélangeur de type planétaire. Les étapes a) et b) peuvent ainsi être réalisées simultanément.

[0168] *c) compactage du mélange broyé*

[0169] Le mélange de poudres broyé est ensuite compacté par tout moyen permettant d'obtenir une céramique densifiée (présentant une densification, c'est-à-dire une diminution de son volume, après compactage avantageusement d'au moins 80%). Le compactage peut ainsi être réalisé au moyen d'une presse en appliquant une pression comprise entre 0.1t/cm^2 et 10t/cm^2, préférentiellement entre 1 et 5t/cm^2

[0170] Le mélange compacté obtenu à l'issue de l'étape (c) est ensuite chauffé puis refroidi par trempe en suivant les étapes de chauffe (étape d) et de trempe (étape e) décrites précédemment.

[0171] Les oxydes à haute entropie selon l'invention présentent une très bonne stabilité à l'air et à l'eau, contrairement à des électrolytes usuels comme des sulfures ou des composés sulfochlorés qui vont avoir tendance à se décomposer en présence d'humidité ou bien des électrolytes solides de type LLZO (Lithium Lanthanum Zirconium Oxide) très sensibles à l'air et qui peuvent se carbonater facilement.

[0172] D'un point de vue industriel, leur mise en œuvre est plus aisée et ils ne nécessitent pas d'être protégés vis-à-vis de l'humidité et de l'air.

[0173] Un autre objet de l'invention concerne le procédé de préparation décrit ci-dessus d'un oxyde à haute entropie de formule (I) $A_xM_{1-x}O$ tel que décrit ci-dessus.

[0174] Un autre objet de l'invention concerne un oxyde à haute entropie de formule (I) $A_xM_{1-x}O$ tel que décrit ci-dessus et ayant une conductivité de nature essentiellement ionique.

[0175] <u>Batterie selon l'invention</u>

[0176] Un autre objet de l'invention concerne une batterie rechargeable inorganique solide comprenant :

- une anode solide (1) comprenant un métal alcalin (A) ou un alliage de métal alcalin (A)
- une cathode solide (2) comprenant un composé d'insertion des ions de métal alcalin (A), ladite cathode (2) étant dépourvue de polymère
- une couche solide (3), positionnée entre l'anode (1) et la cathode (2), comprenant un électrolyte solide conducteur des ions de métal alcalin (A), ledit électrolyte solide comprenant un oxyde à haute entropie de formule (I) tel que décrit précédemment.

[0177] La batterie rechargeable inorganique solide selon l'invention peut en particulier être

une batterie massive ou une micro-batterie couche mince.

[0178] Anode solide (1)

[0179] Selon un mode de réalisation, le métal alcalin de l'anode (1) est le sodium ou le lithium, de façon préférée le sodium.

[0180] Le sodium peut être préféré au lithium car il est 1000 fois plus abondant, 40 fois moins cher, plus facile d'accès et plus facile à extraire.

[0181] Le sodium métal a un point de fusion d'environ 80°C. Le faible point de fusion du sodium métal peut limiter certains usages de la batterie selon l'invention.

[0182] Ce problème peut être résolu par l'emploi de contrôleurs de température de type Battery Management Systems ou BMS et de radiateurs, comme cela est couramment réalisé dans l'industrie automobile par exemple pour le refroidissement des batteries.

[0183] Un alliage de sodium, comme par exemple Na_3P, ayant un point de fusion supérieur à celui du Na métal peut également être utilisé pour augmenter la tenue en température de l'anode.

[0184] Selon un autre mode de réalisation, l'anode (1) est constituée de métal alcalin ou d'alliage métallique binaire de métal alcalin.

[0185] Selon un autre mode de réalisation, l'anode (1) est constituée de métal alcalin, ledit métal alcalin étant le sodium ou le lithium, de façon préférée le sodium.

[0186] Selon un mode de réalisation, l'anode (1) a une épaisseur comprise entre 1µm et 1mm. Lorsque la batterie selon l'invention est une batterie massive, l'anode (1) a une épaisseur préférentiellement comprise entre 0,1mm et 0,5mm. Lorsque la batterie selon l'invention est une micro-batterie, l'anode (1) a une épaisseur préférentiellement comprise entre 1µm et 100µm.

[0187] L'anode (1) peut se présenter sous la forme d'un film de sodium métal.

[0188] Couche solide (3)

[0189] La couche solide (3), positionnée entre l'anode (1) et la cathode (2), comprend un électrolyte solide conducteur des ions de métal alcalin, ledit électrolyte solide comprenant un oxyde à haute entropie de formule (I) $A_xM_{1-x}O$ tel que décrit précédemment.

[0190] Ainsi, la couche solide (3) comprend l'oxyde à haute entropie dont la formule et le procédé de préparation ont été décrits précédemment.

[0191] Selon un mode de réalisation, la couche solide (3) est constituée d'un électrolyte solide conducteur des ions de métal alcalin, ledit électrolyte solide comprenant ou consistant en un oxyde à haute entropie de formule (I).

[0192] Selon un mode de réalisation, la couche (3) a une épaisseur comprise entre 1µm et 1mm. Lorsque la batterie selon l'invention est une batterie massive, la couche (3) a une épaisseur préférentiellement comprise entre 0,1mm et 0,5mm. Lorsque la batterie selon l'invention est une micro-batterie, la couche (3) a une épaisseur préférentiellement

comprise entre 1µm et 100µm.

[0193] Cathode solide (2)

[0194] La cathode (2) comprend un composé d'insertion des ions du métal alcalin (A). Lors de l'opération de charge, il y a désinsertion d'ions du métal alcalin (A) de la structure de la maille cristalline du composé d'insertion. Lors de l'opération de décharge, le phénomène est inverse : il y a insertion d'ions du métal alcalin (A) dans la structure de la maille cristalline du composé d'insertion.

[0195] Selon un mode de réalisation, le composé d'insertion de la cathode (2) est choisi parmi les oxydes, les phosphates et leurs mélanges

[0196] Selon un autre mode de réalisation, le composé d'insertion de la cathode (2) est choisi parmi $Na_{0.7}MnO_2$, $NaCoO_2$, $NaTiO_2$, NaV_2O_5, $NaFePO_4$, $NaCrO_3$ et leurs mélanges

[0197] Selon un autre mode de réalisation, le composé d'insertion de la cathode (2) est choisi parmi $Na_{0.7}MnO_2$ et $NaCoO_2$, $Na_{0.7}MnO_2$ étant préféré.

[0198] Le composé d'insertion peut être synthétisé selon un procédé sol-gel. Par exemple, le composé $Na_{0.7}MnO_2$ peut être synthétisé selon le mode opératoire décrit par Franger et al. (7). Un procédé par voie solide utilisant les oxydes binaires des éléments métalliques peut également être mis en œuvre, comme illustré dans l'exemple 5 pour le composé $NaCoO_2$.

[0199] Selon un autre mode de réalisation, la cathode (2) comprend en outre un oxyde à haute entropie conducteur des ions du métal alcalin (A) tel que décrit précédemment, de formule (II) $A_yM'_{1-y}O$ où

- A désigne le métal alcalin ;
- M' est une combinaison d'éléments métalliques comprenant au moins 4 éléments choisis parmi le Mg, le Co, le Ni, le Cu et le Zn ;
- y est la fraction molaire en métal alcalin A par rapport à l'ensemble des éléments métalliques de M' et au métal alcalin A, et est comprise entre 0,15 et 0,35, de préférence entre 0,30 et 0,35 ;
- O désigne l'oxygène.

[0200] L'oxyde à haute entropie de formule (II) $A_yM'_{1-y}O$ de la cathode (2) est préparé selon le même procédé que l'oxyde à haute entropie de formule (I) $A_xM_{1-x}O$ de la couche (3).

[0201] Les modes de réalisations particuliers décrits pour l'oxyde à haute entropie de formule (I) $A_xM_{1-x}O$ s'appliquent également ici pour l'oxyde à haute entropie de de formule (II) $A_yM'_{1-y}O$.

[0202] En particulier, M' est choisi parmi toutes les combinaisons d'éléments métalliques décrites pour M et y varie selon les valeurs décrites pour x.

[0203] La présence de l'oxyde à haute entropie dans l'électrode positive permet par percolation d'assurer la conduction ionique au sein de la cathode. L'oxyde à haute

entropie n'est pas nécessaire lorsque la batterie est une micro-batterie du fait de la faible épaisseur de la cathode.

[0204] Selon un autre mode de réalisation, l'oxyde à haute entropie de formule (II) de la cathode (2) est de même composition que l'oxyde à haute entropie de formule (I) de la couche (3), c'est-à-dire y=x et M'=M.

[0205] Avantageusement, la cathode solide (2) comprend du graphite, la présence de graphite étant favorable à la conduction des électrons au sein au sein de la cathode solide (2).

[0206] La cathode solide (2) selon l'invention est avantageusement dépourvue de tout électrolyte polymère. La cathode solide (2) est alors une cathode tout inorganique.

[0207] Selon un mode de réalisation, la cathode (2) a une épaisseur comprise entre 1µm et 1mm. Lorsque la batterie selon l'invention est une batterie massive, la cathode (2) a une épaisseur préférentiellement comprise entre 0,1 et 0,5mm. Lorsque la batterie selon l'invention est une micro-batterie, la cathode (2) a une épaisseur préférentiellement comprise entre 1 et 100µm.

[0208] Présence de couches tampons

[0209] Selon un mode de réalisation, la batterie rechargeable inorganique solide selon l'invention comprend en outre une couche de matériau tampon inorganique entre la couche (3) et l'anode (1).

[0210] Selon un autre mode de réalisation, la batterie rechargeable inorganique solide selon l'invention comprend en outre une couche de matériau tampon inorganique entre la couche (3) et la cathode (2).

[0211] Selon un autre mode de réalisation, la batterie rechargeable inorganique solide selon l'invention comprend une couche de matériau tampon inorganique entre la couche (3) et l'anode (1) ainsi qu'une couche de matériau tampon inorganique entre la couche (3) et la cathode (2), lesdites couches de matériau tampon étant de composition identique ou différente.

[0212] La ou les couches tampon inorganiques sont constituées de matériaux choisis parmi un verre lithié, un verre sodé ou $LiNbO_3$.

[0213] La ou les couches tampon inorganiques peuvent permettre :

- d'éviter la croissance de dendrites de métal, capables de perforer l'électrolyte solide, notamment lors de charges rapides ;
- de réduire les fortes résistances interfaciales (solide/solide) dues à des problèmes de mise en forme (trop nombreux joints de grain) et/ou de charges d'espaces qui se créent entre 2 solides de compositions chimiques différentes ;
- de réduire le risque de court-circuit interne lié à l'apparition d'une conductivité électronique dans certains oxydes à haute entropie.

[0214] La technologie proposée est transposable à toutes les échelles (de la microbatterie «

films minces » à la macrobatterie « céramique »).

[0215] Ainsi, la batterie rechargeable inorganique solide selon l'invention est choisie parmi une batterie massive ou une micro-batterie couche mince.

[0216] Utilisation

[0217] Les batteries rechargeables inorganiques solides selon l'invention offrant des capacités de stockage d'énergie supérieures à celles des batteries actuelles Li-ion et pouvant être produites à plus faible coût, leur utilisation peut être envisagée dans le secteur de la mobilité électrique (voitures, aéronautique et spatial) afin d'accroître autonomie des engins propulsés ainsi qu'en microélectronique pour l'alimentation des objets connectés par exemple.

[0218] Selon un mode de réalisation, l'invention concerne un véhicule comportant une batterie rechargeable inorganique solide massive selon l'invention configurée pour stocker et alimenter ledit véhicule en énergie

[0219] OU

[0220] un appareil électronique autonome de type objet connecté (téléphone, montre, carte à puce…) comportant une batterie rechargeable inorganique solide massive ou une microbatterie selon l'invention configurée pour stocker et alimenter ledit appareil en énergie

[0221] OU

[0222] un réseau intelligent d'électricité de type Smart Grid comportant une batterie rechargeable inorganique solide massive selon l'invention configurée pour stocker et alimenter ledit réseau en énergie.

[0223] Les opérations de charge et de décharge d'une batterie rechargeable inorganique solide selon l'invention s'effectuent à une température comprise entre - 20°C et 100°C, de préférence entre 10°C et 40°C, de façon particulièrement préférée entre 15°C et 25°C.

[0224] Procédé

[0225] Un autre objet de l'invention concerne le procédé d'obtention d'une batterie rechargeable inorganique solide de type batterie massive selon l'invention caractérisée en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

[0226] - (i) insertion des poudres des matériaux constituant la cathode solide (2) dans un dispositif de compactage

[0227] - (ii) insertion des poudres des matériaux constituant la couche (3) dans le dispositif de compactage

[0228] - (iii) assemblage par compactage à une température inférieure à 300°C et une pression inférieure à 20t/cm^3

[0229] - (iiii) assemblage du produit issu de l'étape (iii) et de l'anode solide (1) pour obtenir une cellule utilisable en tant que batterie.

[0230] Les poudres des matériaux constituant la cathode solide (2) sont mélangées avant l'étape (i).

[0231] Les poudres des matériaux constituant la couche (3) sont mélangées, le cas échéant, avant l'étape (ii).

[0232] Le dispositif de compactage utilisé lors des étapes (i) à (iii) est tout dispositif permettant de compacter des poudres, comme une presse par exemple.

[0233] Les conditions de compactage sont choisies pour diminuer la porosité des poudres sans toutefois altérer les propriétés de conduction (électronique/ionique).

[0234] L'étape (i) est effectuée à une température entre 20°C et 300°C, de manière préférée entre 20 et 30°C.

[0235] L'étape (iii) est effectuée de manière préférée à une pression comprise entre 1 et 20t/cm² et de manière encore préférée à une pression comprise entre 2 et 10 t/cm².

[0236] Les étapes (i) à (iii) du procédé sont décrites à titre illustratif sur la [Fig.5].

[0237] Une variante de certaines étapes du procédé de fabrication, illustrée sur la [Fig.7], comprend :

- une étape (i'), entre l'étape (i) et l'étape (ii), de compactage des poudres des matériaux constituant la cathode (2) ;
- et une étape (ii'), entre l'étape (ii) et l'étape (iii), de compactage des poudres des matériaux constituant la cathode (2)

[0238] Les étapes (i') et (i'') sont effectuées à une température entre 20°C et 300°C, de manière préférée entre 20 et 30°C.

[0239] Les étapes (i') et (i'') sont effectuées de manière préférée à une pression comprise entre 1 et 20t/cm² et de manière encore préférée à une pression comprise entre 2 et 10 t/cm².

[0240] Un autre objet de l'invention concerne le procédé d'obtention d'une batterie re-chargeable inorganique solide de type microbatterie selon l'invention caractérisée en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- (α) préparation d'une cible de l'électrolyte solide de formule (I)
- (β) préparation d'une cible du matériau d'insertion de l'élément alcalin A
- (γ) dépôt successif sur un substrat, par la mise en œuvre d'un procédé de dépôts de couche mince:
  - d'une couche du matériau d'insertion de l'élément alcalin A constitutif de la cathode,
  - d'une couche de l'électrolyte solide de formule (I)
  - et d'une couche de l'élément alcalin (A) constitutif de l'anode

[0241] Lors de l'étape (α), la cible d'électrolyte solide de formule (I) est obtenue en mettant en œuvre le procédé de préparation de l'oxyde à haute entropie comprenant les étapes (a) à (e) décrit précédemment. Cette cible se présente donc sous la forme d'un

compactat ayant subi les opérations de chauffe et de trempe telles que décrites dans le procédé.

[0242] Lors de l'étape (β), le matériau d'insertion de l'élément alcalin A tel que décrit précédemment est d'abord broyé au moyen de tout équipement permettant d'obtenir des particules de taille micrométrique puis est compacté par tout moyen permettant d'obtenir une céramique densifiée (présentant une densification, c'est-à-dire une diminution de son volume, après compactage d'au moins 80%).

[0243] Lors de l'étape (γ), le dépôt successif des différentes couches est obtenu en mettant en œuvre tout procédé permettant d'obtenir des couches minces d'épaisseur comprise entre 1 µm et 100 µm. Ces procédés sont bien connus de l'homme du métier : la référence (8) décrit ainsi des méthodes de dépôts de films minces pour microbatteries. A titre d'exemples non limitatifs, le procédé de dépôt peut être un procédé PVD (dépôt physique par phase vapeur) ou un procédé ALD (dépôt de couches minces atomiques).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[0244] (1) W. Zhou et al., ACS central science (2017), vol.3, pp.52-57
Rechargeable sodium all solid state battery

[0245] (2) H. Gao et al., Chem (2018), vol. 4, pp. 833-844
Stabilizing a high energy density rechargeable sodium battery with a solid electrolyte

[0246] (3) Y. Lu et al., Joule (2018), vol. 2, pp. 1747-1770
Electrolyte and interface engineering for solid state sodium batteries

[0247] (4) C. Zhou et al., ACS Energy Letters (2018), vol.3, pp.2181-2198
Engineering materials for progressive all solid state Na batteries

[0248] (5) C.M. Rost et al., Nature Communications (2015), 6, 8485
Entropy-stabilized oxides

[0249] (6)
https://www.icmmo.u-psud.fr/fr/equipes/sp2m/thematiques/materiaux-fonctionnels/heox/

[0250] (7) S. Franger et al., J. Electrochem. Soc. (2000), vol.147, pp. 3226-3230
Chemistry and electrochemistry of low temperature manganese oxides as lithium intercalation compounds

[0251] (8) Y. Wang et al., J. Power Sources (2015), vol.286, pp. 330-345
Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: A review

[0252] (9) V. Thangadurai et al., J. Power Sources (2002), vol.108, pp. 64-69
Use of simple AC technique to determine the ionic and electronic conductivities in pure and Fe-substituted SrSnO3 perovskites

[0253] (10) Y. Krockenbergeret al., *Appl. Phys. Lett.* 88, 162501 (2006)

EXEMPLES

[0254] La conductivité totale des composés des exemples est mesurée par spectroscopie d'impédance (MMates 7260 Impedancemeter) en cellule de test symétrique (de type Swagelok) Pt|Heox|Pt entre 1 MHz et 100 mHz, avec une excitation de 100mV et un enregistrement de 7 points par décade de fréquence. Cette méthode permet d'accéder aux valeurs de la conductivité électronique et de la conductivité ionique (V. Thangadurai et al., référence 9).

[0255] Les diffractogrammes de rayons X des composés des exemples sous la forme de poudres d'électrolytes solides finement broyées sont obtenus en utilisant un diffractomètre Panalytical Xpert avec anticathode au cuivre.

[0256] Exemple 1 : synthèse d'un oxyde à haute entropie

[0257] Les oxydes à haute entropie sont préparés à partir des oxydes métalliques binaires (MgO, Co_3O_4, Ni_2O_3, CuO, ZnO) et d'un carbonate alcalin (Li_2CO_3 ou Na_2CO_3) qui sont des composés commerciaux (Alfa Aeser, > 99% pureté).

[0258] Exemple 1.1. : procédé de synthèse d'un oxyde à haute entropie :

[0259] L'exemple ci-dessous illustre la fabrication d'un oxyde à haute entropie de formule $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}Li_{0.3}O$ (x=0,3).

[0260] Pour la fabrication d'1g de l'oxyde à haute entropie, les masses de précurseurs engagées sont indiquées dans la table 1.

[0261] [Tableaux1]

Composés	Masse (g)
MgO	0.09257
Co_3O_4	0.18436
NiO	0.17156
CuO	0.18271
ZnO	0.18694
Li_2CO_3	0.18184

[0262] Le mélange des poudres de précurseurs est broyé dans un broyeur/mélangeur planétaire (Fritsch Pulverisette7 PremiumLine) en utilisant un bol et des billes en agate pendant 1h à 250 rpm.

[0263] Le mélange de poudres micrométriques résultant est ensuite pressé de façon uniaxiale sous forme de parallélépipède rectangle de 12 x 3 x 3 mm^3 sous une pression de 250MPa, correspondant à une pression appliquée de 1t/cm^2, permettant une densification, c'est-à-dire une diminution du volume de poudres d'au moins 80%. Le mélange de poudres compacté est ensuite chauffé à 1000°C sous air pendant 12h dans

des creusets en alumine avec une rampe de chauffe de 200 °C/h, suivi d'une trempe des échantillons (dans leurs creusets d'alumine) effectuée selon 2 conditions de trempe différentes :

a. sur plaque métallique (afin de dissiper la chaleur), à température ambiante et sous vide primaire à 1mbar soit 100 Pa. Ce procédé d'obtention de l'oxyde à haute entropie est un procédé selon l'invention.

b. dans l'azote liquide à – 196°C. Ce procédé d'obtention de l'oxyde à haute entropie est un procédé hors invention.

[0264] Exemples 1.2. Caractérisation de la conductivité de l'oxyde à haute entropie selon l'exemple 1.1. obtenu selon un procédé selon l'invention - a) et selon un procédé hors invention - b). Effet des conditions de trempe :

[0265] *Caractérisation de l'oxyde à haute entropie fabriqué selon l'exemple 1.1. a) (en mettant en œuvre une trempe sous vide primaire à 1 mbar soit 100 Pa)*

[0266] L'oxyde à haute entropie a une conductivité ionique à 25°C égale à 10^{-3} S/cm et une conductivité électronique à 25°C égale à 10^{-9} S/cm. Le rapport conductivité ionique/ conductivité électronique est égal à 1 000 000.

[0267] Dans ce cas, le composé peut être considéré comme étant un conducteur purement ionique.

[0268] *Caractérisation de l'oxyde à haute entropie fabriqué selon l'exemple 1.1. b) (en mettant en œuvre une trempe dans l'azote liquide à – 196°C)*

[0269] L'oxyde à haute entropie a une conductivité ionique à 25°C égale à 10^{-4} S/cm et une conductivité électronique à 25°C égale à 10^{-6} S/cm. Le rapport conductivité ionique/ conductivité électronique est égal à 100.

[0270] Dans ce cas, le composé est considéré comme un conducteur mixte ionique/électronique présentant une conductivité électronique trop élevée pour une utilisation en tant qu'électrolyte dans une batterie.

[0271] Dans les exemples suivants, les oxydes à haute entropie utilisés sont fabriqués selon le procédé de l'invention décrit dans l'exemple 1.1. avec une trempe sous vide à 1 mbar soit 100 Pa.

[0272] Exemple 2 : Mesure de la conductivité ionique d'un oxyde à haute entropie en fonction de la température

[0273] La conductivité ionique de l'oxyde à haute entropie de formule $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.834}Li_{0.166}O$ (x=0,166) a été mesurée par spectroscopie d'impédance entre -40°C et +100°C (Table 2).

[0274] [Tableaux2]

T(°C)	Conductivité (S/cm)
-40	$1,4.10^{-6}$
-20	$3,0.10^{-6}$
0	$6,5.10^{-6}$
20	$1,8.10^{-5}$
40	$2,0.10^{-5}$
60	$2,1.10^{-5}$
80	$1,6.10^{-5}$
100	$7,7.10^{-5}$

[0275] Exemple 3 : Mesure de la conductivité ionique d'un oxyde à haute entropie en fonction de la fraction molaire x de métal alcalin

[0276] La mesure de la conductivité ionique des oxydes à haute entropie $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{1-x}A_xO$ (A = Li ou Na) ($0 < x < 0.35$) est réalisée par spectroscopie d'impédance à 20°C et 80°C ([Fig.1]).

[0277] Elle est comparée à celle du LIPON (LIthium Phosphorus OxyNitride) qui est un électrolyte solide couramment utilisé dans les batteries.

– Cas des oxydes à haute entropie à base de Li :

[0278] Pour des valeurs de x supérieures ou égales à 0,2 et inférieures à 0,35, la conductivité de l'oxyde à haute entropie à 20°C est supérieure à celle du LIPON à 20°C et 80°C.

[0279] La conductivité de l'oxyde à haute entropie à 80°C est supérieure à sa conductivité à 20°C et est donc également supérieure à celle du LIPON à 20°C et 80°C.

[0280] Pour des valeurs de x supérieures à 0.35, on obtient un mélange de phases (le composé obtenu n'est plus pur).

– Cas des oxydes à haute entropie à base de Na :

[0281] Pour des valeurs de x supérieures ou égales à 0,15 et inférieures à 0,35, la conductivité de l'oxyde à haute entropie à 20°C est légèrement supérieure à celle du LIPON (LIthium Phosphorus OxyNitride) à 20°C. A 80°C, l'oxyde à haute entropie et le LIPON ont une conductivité équivalente.

[0282] Pour des valeurs de x supérieures à 0.35, on obtient un mélange de phases (le composé obtenu n'est plus pur).

[0283] Les figures 2 et 3 représentent respectivement le diffractogramme de rayons X pour le composé avec x = 0,4 (A=Na) et le composé avec x = 0,32 (A=Na) : le diffractogramme de la [Fig.2] présente des pics supplémentaires caractéristiques de la présence d'impureté(s) accompagnant la formation du composé Heox principal qui

affiche une composition proche de x = 0.35 (Na).

[0284] Exemple 4 : stabilité des oxydes à haute entropie

[0285] L'oxyde à haute entropie de formule $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.834}Li_{0.166}O$ (x=0,166) a été laissé sous air pendant 1 mois à température ambiante et dans l'eau pendant 24h à température ambiante.

[0286] Les diagrammes de diffraction des rayons X ([Fig.4]) montrent que le composé est stable chimiquement dans l'air (spectre du milieu) et dans l'eau (spectre du bas) puisqu'aucune autre phase secondaire n'est détectée et aucune modification des pics de diffraction n'est observée, par comparaison avec le composé d'origine (spectre du haut).

[0287] Cette stabilité des oxydes à haute entropie selon l'invention est particulièrement intéressante, notamment d'un point de vue industriel, pour la manipulation et la mise en œuvre de ce matériau, en comparaison d'autres électrolytes solides très sensibles à l'air (carbonatation de LLZO) et/ou à l'humidité (décomposition des électrolytes soufrés).

[0288] Exemple 5 : synthèse du matériau d'électrode

[0289] La référence (7) décrit la synthèse du composé de composition $Na_{0.7}MnO_2$ selon un procédé sol-gel.

[0290] Le composé d'insertion peut également être synthétisé selon d'autres procédés. Le procédé décrit ci-dessous illustre la préparation du composé d'insertion de composition $NaCoO_2$ selon un procédé à l'état solide.

[0291] $NaCoO_2$ est préparé par réaction à l'état solide en utilisant les poudres de composés commerciaux Na_2CO_3 et Co_3O_4 (Alfa Aesar, pureté 99.7%). Des quantités des 2 réactifs correspondant à un ratio molaire Na_2CO_3/Co_3O_4 égal à 1,5, sont mélangées et broyées pendant 1h en broyeur/mélangeur planétaire à 250 rpm (en utilisant un bol et des billes en agate) et calcinées à 950 °C pendant 16 h sous air (en utilisant un creuset en alumine) avec une rampe de chauffe de 200°C/h.

[0292] Exemple 6 : procédé de fabrication d'une batterie massive selon l'invention

[0293] La fabrication et l'assemblage de la cathode (2) et de la couche (3) d'une batterie massive selon l'invention sont réalisés en suivant les étapes décrites sur la [Fig.5] :

i. insertion des poudres des matériaux constituant la cathode (2) dans une presse automatique Eurolabo SPECAC ATLAS 25T. Les matériaux constitutifs de la cathode (2) sont le composé d'insertion $NaCoO_2$ tel qu'obtenu selon l'exemple 5, du carbone graphite (Alfa Aesar, pureté 99.7%) et l'oxyde à haute entropie de formule (I) avec x=0,3 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}Na_{0.3}O$ présents dans les quantités respectives suivantes 0,77g, 0,03g et 0,2g et dont les poudres sont prémélangés avant insertion dans la presse

ii. insertion de 0,3g de l'oxyde à haute entropie de formule (I) avec x=0,3 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}Na_{0.3}O$ constituant la couche (3) dans le dispositif de

compactage

iii. assemblage par compactage à une température de 25°C et une pression de 5 t/cm²

[0294] Le produit obtenu à l'issue de l'étape (iii) se présente sous la forme d'une pastille de diamètre 12mm et d'épaisseur 3,3mm qui est ensuite assemblé avec une anode constituée d'un film de sodium métal de diamètre 12mm et d'épaisseur 0,5mm pour constituer une cellule utilisable en tant que batterie.

[0295] La [Fig.6] représente l'interface entre la cathode (2) et la couche (3) après l'étape d'assemblage (iii) et illustre la bonne compatibilité des matériaux constitutifs de ces 2 couches : une interface continue est obtenue permettant de réduire la résistance interfaciale solide/solide.

[0296] La fabrication et l'assemblage de la cathode (2) et de la couche (3) d'une batterie massive selon l'invention peuvent être réalisés selon un procédé alternatif comprenant les étapes décrites sur la [Fig.7] : les poudres des matériaux constituant la cathode (2) d'une part et la couche (3) d'autre part sont précompactées séparément avant leur assemblage par compactage. Ce procédé alternatif avec compactage préalable des couches est toutefois moins satisfaisant en terme de qualité d'interface et de faible résistance interfaciale solide/solide.

[0297] Exemple 7 : caractérisations d'une batterie selon l'invention

[0298] Exemple 7.1. : preuve de l'intercalation/désintercalation du sodium dans le matériau actif de l'anode

[0299] Deux cellules complètes identiques correspondant aux cellules de l'exemple 6 ont été fabriquées.

[0300] Pour rappel :

- la couche (2) est constituée de $NaCoO_2$, de carbone graphite et de l'oxyde à haute entropie de formule (I) avec x=0,3 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}Na_{0.3}O$;
- la couche (3) est constituée de l'oxyde à haute entropie de formule (I) avec x=0,3 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}Na_{0.3}O$;
- et l'anode (1) est constituée de Na métal.

[0301] Le compactage a été réalisé selon le protocole de la [Fig.5] (T=25°C, P=5t/cm²).

[0302] Ces cellules ont été testées électrochimiquement, à température ambiante, sur un banc de cyclage BioLogic VMP3, à un régime de charge faible (C/100).

[0303] Une caractérisation de l'électrode positive (contenant le matériau actif $NaCoO_2$) a été réalisée avant charge et après 10 h de charge par diffraction des RX. Le paramètre de maille c de la structure cristalline de type lamellaire du matériau actif a été déterminé pour les 2 cellules avant et après charge (table 3).

[0304] [Tableaux3]

Cellule	Paramètre de maille c (Å) avant charge	Paramètre de maille c (Å) après charge
1	10,50	10,88
2	10,50	10,90

[0305] Une augmentation du paramètre de maille est observée après charge.

[0306] Il existe une correspondance directe entre le paramètre de maille c et la teneur z en sodium du composé Na_zCoO_2 (référence 10).

[0307] L'augmentation du paramètre de maille après charge montre que le composé perd du sodium lors de la charge de la cellule électrochimique, signature de la désinsertion de l'alcalin et de l'échange de sodium au sein de la cellule.

[0308] Les résultats sont identiques pour les 2 cellules, soulignant la reproductibilité de l'expérience.

[0309] Exemple 7.2. Données de cyclage de différentes cellules selon l'invention

[0310] Les cellules sont fabriquées selon le mode opératoire décrit sur la [Fig.5], le compactage étant réalisé à une température de 25°C et une pression de 5t/cm².

– Cas d'une cellule au Li comprenant du NMC comme composé d'insertion:

[0311] La couche (2) est constituée de NMC (Nickel – Manganèse – Cobalt) comme composé d'insertion, de carbone graphite et de l'oxyde à haute entropie de formule (I) avec x=0,3 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}Li_{0.3}O$.

[0312] La couche (3) est constituée de l'oxyde à haute entropie de formule (I) avec x=0,3 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}Li_{0.3}O$

[0313] Les quantités des constituants de la couche (2) et de la couche (3) sont indiquées dans la table 4.

[0314] L'anode (1) est constituée de Li métal.

[0315] [Tableaux4]

	Composés	Masse (g)
Couche (2)	NMC	0,72
	Graphite	0,03
	Oxyde à haute entropie	0,25
Couche (3)	Oxyde à haute entropie	0,35

[0316] La [Fig.8] représente les données de cyclage à faible régime (C/100).

[0317] La [Fig.9] démontre l'absence d'auto-décharge et/ou de court-circuit sur 5h après 10 cycles.

[0318] Les profils de charge/décharge montrent la réversibilité de la réaction d'échange de

l'élément alcalin et sa mobilité d'une électrode à l'autre.

[0319] La capacité du matériau actif NMC est de 180 mAh/g avec un potentiel de travail moyen à 3 V / Li soit une densité d'énergie de 540 Wh/kg.

– Cas de la cellule au Na de l'exemple 7.1:

[0320] Pour rappel :

– la couche (2) est constituée de $NaCoO_2$, de carbone graphite et de l'oxyde à haute entropie de formule (I) avec x=0,3 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}Na_{0.3}O$
– la couche (3) est constituée de l'oxyde à haute entropie de formule (I) avec x=0,3 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}Na_{0.3}O$
– et l'anode (1) est constituée de Na métal.

[0321] Les quantités des constituants de la couche (2) et de la couche (3) sont indiquées dans la table 5.

[0322] [Tableaux5]

	Composés	Masse (g)
Couche (2)	$NaCoO_2$	0,77
	Graphite	0,03
	Oxyde à haute entropie	0,20
Couche (3)	Oxyde à haute entropie	0,30

[0323] La [Fig.10] représente les données de cyclage à faible régime (C/100).

[0324] Les profils de charge/décharge montrent la réversibilité de la réaction d'échange de l'élément alcalin et sa mobilité d'une électrode à l'autre.

[0325] La rétention de capacité d'une telle cellule a été démontrée sur un nombre important de cycles N (250 charges/décharges successives – [Fig.11]) : la différence entre la capacité à un cycle donnée Q et la capacité initiale Q0 est proche de 0. Cela atteste également de l'absence de formation de dendrites qui conduiraient à un court-circuit.

[0326] La capacité du matériau actif au cobalt est de 118 mAh/g avec un potentiel de travail moyen à 2,3 V / Na soit une densité d'énergie de 270 Wh/kg.

– Cas d'une cellule au sodium comprenant un composé d'insertion sans Co :

[0327] La couche (2) est constituée de $Na_{0.7}MnO_2$, de carbone graphite et de l'oxyde à haute entropie de formule (I) avec x=0,3 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}Na_{0.3}O$

[0328] La couche (3) est constituée de l'oxyde à haute entropie de formule (I) avec x=0,3 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}Na_{0.3}O$

[0329] L'anode (1) est constituée de Na métal.

[0330] Les quantités des constituants de la couche (2) et de la couche (3) sont indiquées dans la table 6.

[0331] [Tableaux6]

	Composés	Masse (g)
Couche (2)	$Na_{0.7}MnO_2$	0,77
	Graphite	0,03
	Oxyde à haute entropie	0,20
Couche (3)	Oxyde à haute entropie	0,30

[0332] La [Fig.12] représente les données de cyclage à faible régime (C/100).

[0333] Les profils de charge/décharge montrent la réversibilité de la réaction d'échange de l'élément alcalin et sa mobilité d'une électrode à l'autre. La capacité du matériau actif au manganèse est de 182 mAh/g avec un potentiel de travail moyen à 2,2 V / Na soit une densité d'énergie de 400 Wh/kg.

– Cas d'une cellule au Li comprenant du $LiMnO_2$ comme composé d'insertion :

[0334] La couche (2) est constituée de $LiMnO_2$, de carbone graphite et de l'oxyde à haute entropie de formule (I) avec x=0,3 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}Li_{0.3}O$

[0335] La couche (3) est constituée de l'oxyde à haute entropie de formule (I) avec x=0,3 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}Li_{0.3}O$

[0336] L'anode (1) est constituée de Li métal.

[0337] Les quantités des constituants de la couche (2) et de la couche (3) sont indiquées dans la table 7.

[0338] [Tableaux7]

	Composés	Masse (g)
Couche (2)	$LiMnO_2$	0,72
	Graphite	0,03
	Oxyde à haute entropie	0,25
Couche (3)	Oxyde à haute entropie	0,35

[0339] La rétention de capacité d'une telle cellule a été démontrée sur un nombre important de cycles N (850 charges/décharges successives avec intégration de 2 relaxations de 24h après les 200ème et 600ème cycles – [Fig.13]) : la différence entre la capacité à un cycle donnée Q et la capacité initiale Q0 est proche de 0. L'absence de court-circuit est également démontrée ainsi que la récupération de capacité après les 2 relaxations (retour à Q0).

Revendications

[Revendication 1] Procédé de préparation d'un oxyde à haute entropie de formule (I) :

● $A_xM_{1-x}O$ (I) où :

o A désigne un métal alcalin ;

o M est une combinaison d'éléments métalliques comprenant au moins 4 éléments choisis parmi le Mg, le Co, le Ni, le Cu et le Zn ;

o x est la fraction molaire en métal alcalin A par rapport à la combinaison d'éléments métalliques M et au métal alcalin A, et est comprise entre 0,15 et 0,35, de préférence entre 0,30 et 0,35 ;

o et O désigne l'oxygène ;

● comprenant les étapes successives suivantes, à partir d'un mélange broyé et compacté d'oxydes binaires des éléments métalliques de M et de carbonate alcalin source de A :

o chauffage du mélange compacté à une température supérieure à 900°C sous air, puis ;

o trempe sous pression partielle d'oxygène P_{ox}telle que 0 Pa ≤ P_{ox}< $2*10^4$ Pa du mélange compacté issu de l'étape de chauffe.

[Revendication 2] Batterie rechargeable inorganique solide comprenant :

- une anode solide (1) comprenant un métal alcalin (A) ou un alliage de métal alcalin (A)
- une cathode solide (2) comprenant un composé d'insertion des ions de métal alcalin (A), ladite cathode (2) étant dépourvue de polymère
- une couche solide (3), positionnée entre l'anode (1) et la cathode (2), comprenant un électrolyte solide conducteur des ions de métal alcalin (A), ledit électrolyte solide comprenant un oxyde à haute entropie de formule (I) tel que défini dans la revendication 1 et tel qu'il présente un ratio conductivité ionique/conductivité électronique supérieur à 10 000.

[Revendication 3] Batterie rechargeable inorganique solide selon la revendication 2 caractérisée en ce que M dans la formule (I) de l'oxyde à haute entropie est une combinaison des 5 éléments métalliques suivants : le Mg, le Co, le Ni, le Cu et le Zn.

[Revendication 4] Batterie rechargeable inorganique solide selon la revendication 3 caractérisée en ce que l'oxyde à haute entropie de formule (I) est choisi parmi

$Na_{0.3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}O$, $Li_{0.3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.7}O$, $Na_{0.35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.65}O$ et $Li_{0.35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0.65}O$.

[Revendication 5] Batterie rechargeable inorganique solide selon la revendication 2 caractérisée en ce que M dans la formule (I) de l'oxyde à haute entropie est une combinaison de 4 éléments métalliques choisis parmi le Mg, le Co, le Ni, le Cu et le Zn.

[Revendication 6] Batterie rechargeable inorganique solide selon la revendication 5 caractérisée en ce que l'oxyde à haute entropie de formule (I) est choisi parmi

$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,65}O$,

$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Co_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.4}ZCu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,

$Li_{0,3}(Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Co_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.4}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.4}ZCu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.4}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.4})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Li_{0,35}(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}\ Zn_{0.4})_{0,65}O$,
$Na_{0,3}(Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Li_{0,3}(Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,7}O$,
$Na_{0,35}(Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$ et
$Li_{0,35}(Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25})_{0,65}O$.

[Revendication 7] Batterie rechargeable inorganique solide selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 caractérisée en ce que le métal alcalin de ladite anode (1) est le sodium ou le lithium, de façon préférée le sodium.

[Revendication 8] Batterie rechargeable inorganique solide selon l'une quelconque des revendications 2 à 7 caractérisée en ce que le composé d'insertion de la cathode (2) est choisi parmi les oxydes, les phosphates et leurs mélanges.

[Revendication 9] Batterie rechargeable inorganique solide selon la revendication 8 caractérisée en ce que le composé d'insertion de la cathode (2) est choisi parmi $Na_{0.7}MnO_2$, $NaCoO_2$, $NaTiO_2$, NaV_2O_5, $NaFePO_4$, $NaCrO_3$ et leurs mélanges.

[Revendication 10] Batterie rechargeable inorganique solide selon l'une quelconque des revendications 2 à 9 caractérisée en ce que la cathode (2) comprend en outre un oxyde à haute entropie conducteur des ions dudit métal alcalin, de formule (II) :

$A_yM'_{1-y}O$ (II) où :

- A désigne le métal alcalin
- M' est une combinaison d'éléments métalliques comprenant au moins 4 éléments choisis parmi le Mg, le Co, le Ni, le Cu et le Zn
- y est la fraction molaire en métal alcalin A par rapport à la combinaison d'éléments métalliques M' et au métal alcalin A, et est comprise entre 0,15 et 0,35, de préférence entre 0,30 et 0,35
- O désigne l'oxygène.

[Revendication 11] Batterie rechargeable inorganique solide selon la revendication 10 caractérisée en ce que l'oxyde à haute entropie de la cathode (2) est de même composition que l'oxyde à haute entropie de la couche (3).

[Revendication 12] Batterie rechargeable inorganique solide selon l'une quelconque des revendications 2 à 11 caractérisée en ce que la cathode (2) comprend en outre du graphite.

[Revendication 13] Batterie rechargeable inorganique solide selon l'une quelconque des revendications 2 à 12 choisie parmi une batterie massive et une microbatterie couche mince.

[Revendication 14] Utilisation d'une batterie rechargeable inorganique solide selon l'une quelconque des revendications 2 à 13 caractérisée en ce que les opérations de charge et de décharge s'effectuent à une température comprise entre - 20°C et 100°C, de préférence entre 10°C et 40°C, de façon particulièrement préférée entre 15°C et 25°C.

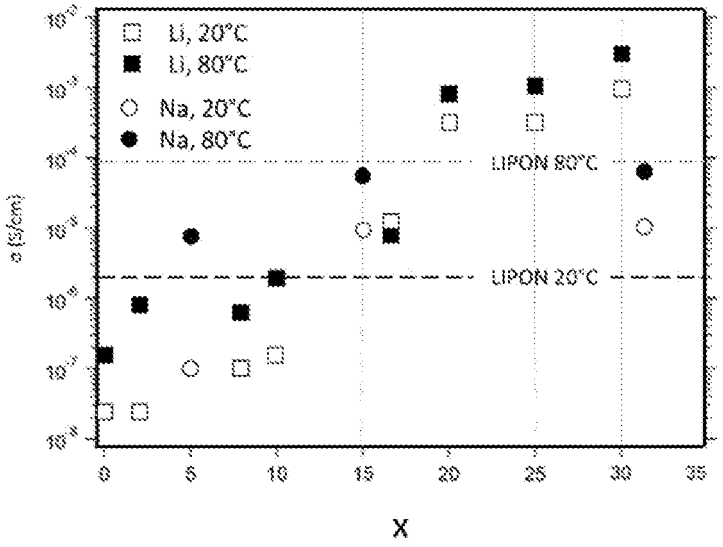
[Revendication 15] Véhicule comportant une batterie rechargeable inorganique solide massive selon l'une quelconque des revendications 2 à 13 configurée pour stocker et alimenter ledit véhicule en énergie.

[Revendication 16] Appareil électronique autonome de type objet connecté comportant une batterie rechargeable inorganique solide massive ou une microbatterie selon l'une quelconque des revendications 2 à 13 configurée pour stocker et alimenter ledit appareil en énergie.

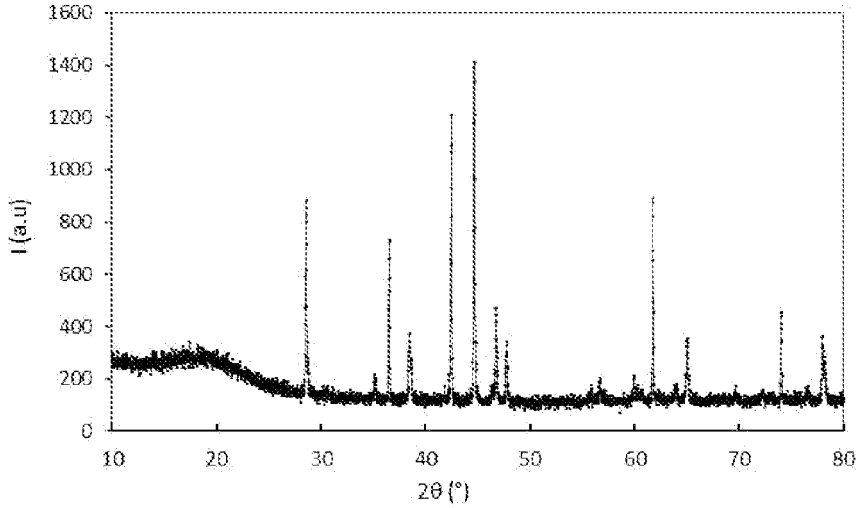
[Revendication 17] Réseau intelligent d'électricité de type Smart Grid comportant une

batterie rechargeable inorganique solide massive selon l'une quelconque des revendications 2 à 13 configurée pour stocker et alimenter ledit réseau en énergie.

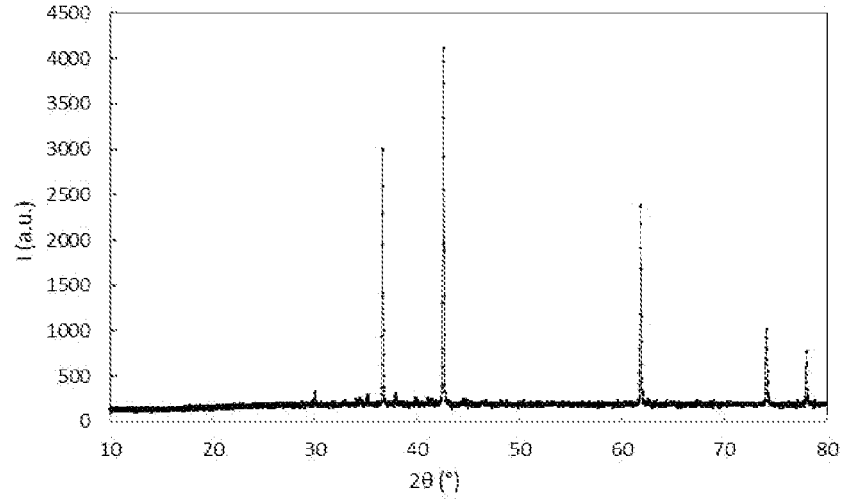
[Fig. 1]



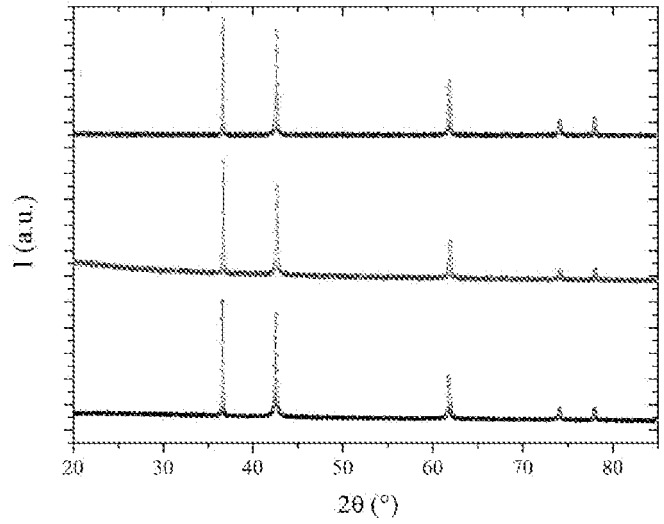
[Fig. 2]



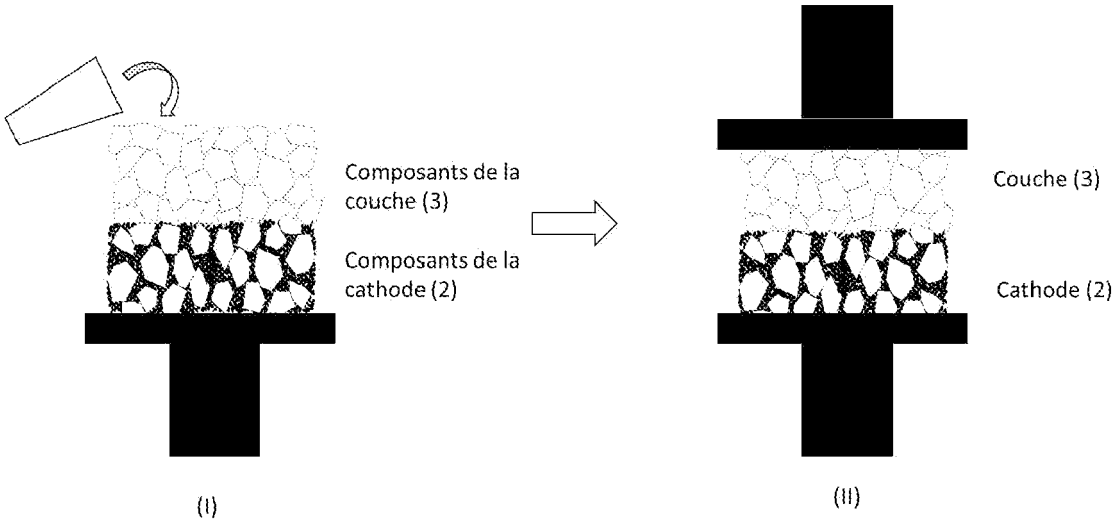
[Fig. 3]



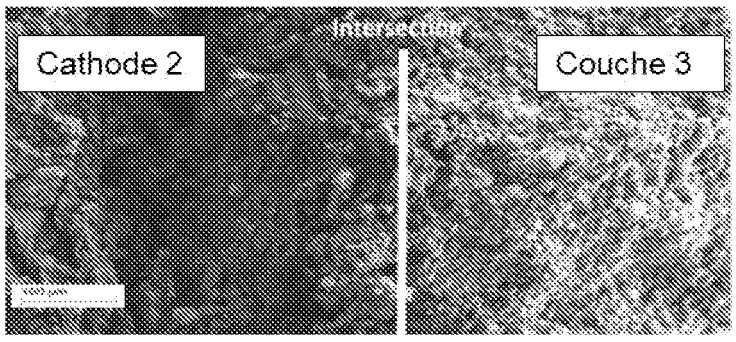
[Fig. 4]



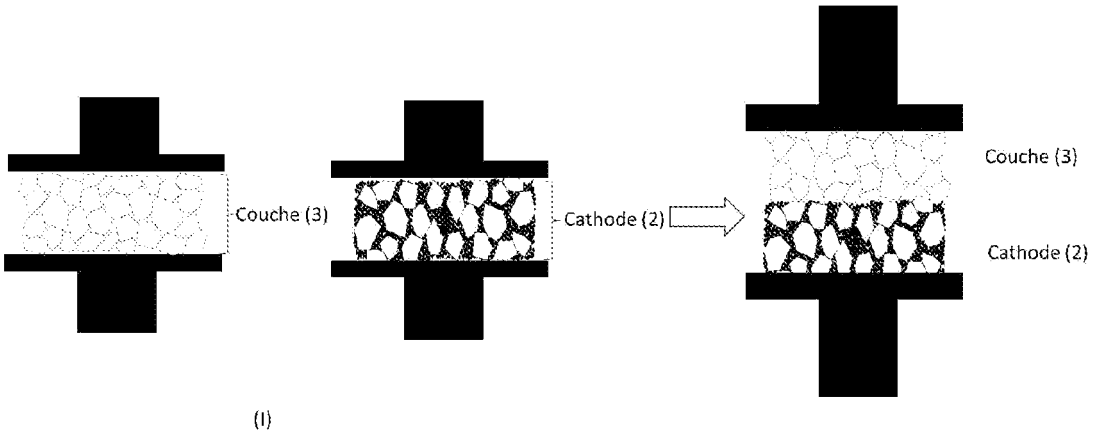
[Fig. 5]



[Fig. 6]

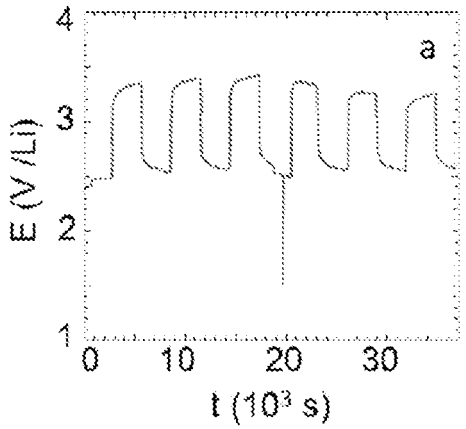


[Fig. 7]

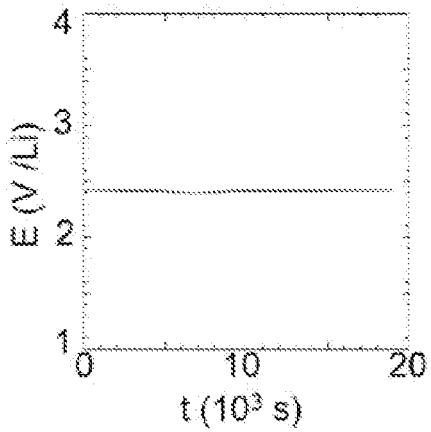


(I)

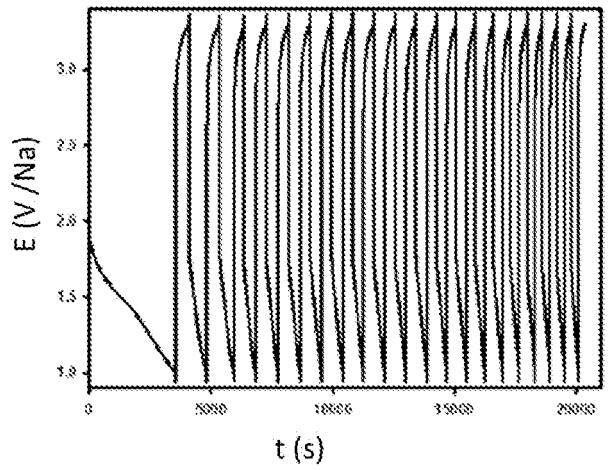
[Fig. 8]



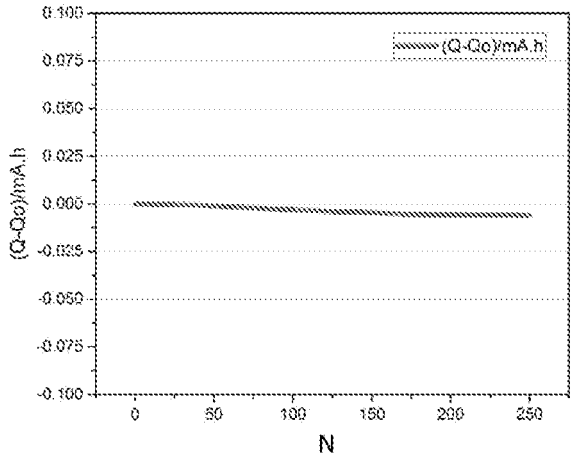
[Fig. 9]



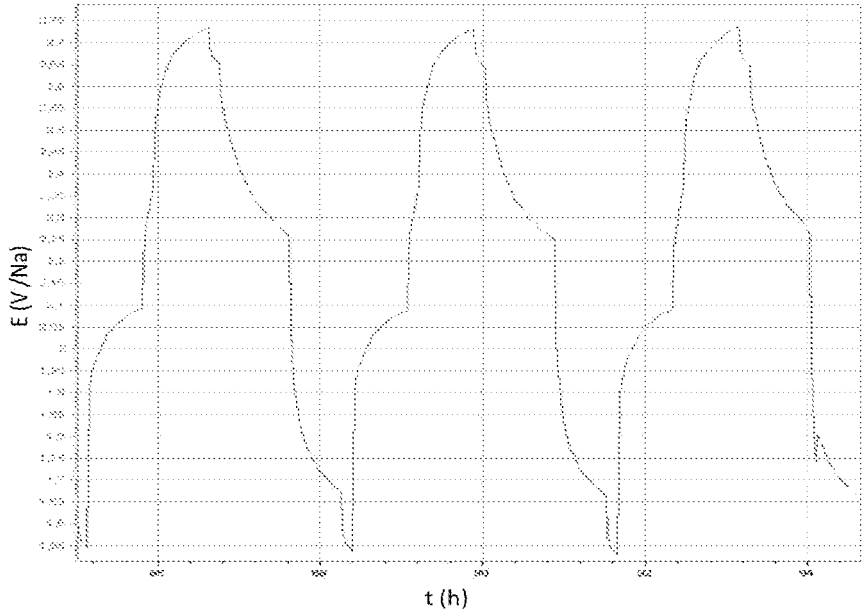
[Fig. 10]



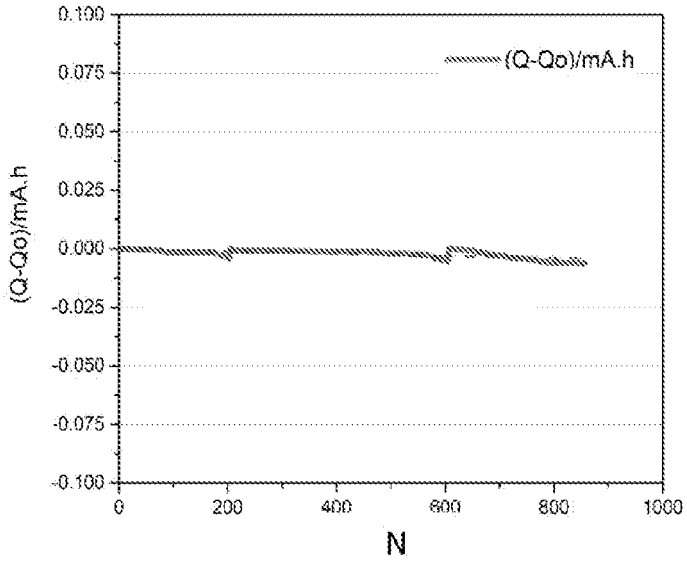
[Fig. 11]



[Fig. 12]



[Fig. 13]


(Q-Qo)/mA.h
0.100
0.075
0.050
0.025
0.000
-0.025
-0.050
-0.075
-0.100
0
200
400
600
800
1000
N

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

[x] Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

NEANT

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

BÉRARDAN D. ET AL: "Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides",
JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A,
vol. 4, no. 24,
1 janvier 2016 (2016-01-01), pages 9536-9541, XP055940936,
GB
ISSN: 2050-7488, DOI: 10.1039/C6TA03249D

OSENCIAT NICOLAS ET AL: "Charge compensation mechanisms in Li-substituted high-entropy oxides and influence on Li superionic conductivity",
JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY,
vol. 102, no. 10, 7 mai 2019 (2019-05-07), pages 6156-6162, XP055940940,
US
ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/jace.16511
Extrait de l'Internet:
URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full-xml/10.1111/jace.16511>

MOZDZIERZ MACIEJ ET AL: "Mixed ionic-electronic transport in the high-entropy (Co,Cu,Mg,Ni,Zn)1-Li O oxides",
ACTA MATERIALIA.,
vol. 208, 1 avril 2021 (2021-04-01), page 116735, XP055942087,
GB
ISSN: 1359-6454, DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116735

CN 113 725 480 A (UNIV BEIHANG)
30 novembre 2021 (2021-11-30)

LÖKÇÜ ERSU ET AL: "Electrochemical Performance of (MgCoNiZn) 1- x Li x O High-Entropy Oxides in Lithium-Ion Batteries",
APPLIED MATERIALS & INTERFACES,
vol. 12, no. 21, 5 mai 2020 (2020-05-05),

pages 23860-23866, XP055942158,
US
ISSN: 1944-8244, DOI:
10.1021/acsami.0c03562

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

NEANT