

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 décembre 2024 (19.12.2024)

WIPO | PCT

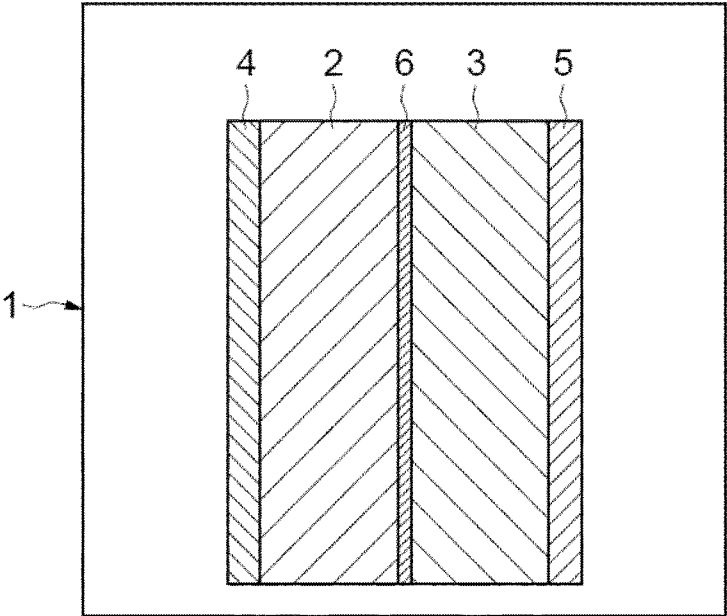
(10) Numéro de publication internationale
WO 2024/256489 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
H01M 10/054 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/54* (2006.01)
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 50/446* (2021.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2024/066275
- (22) Date de dépôt international :
12 juin 2024 (12.06.2024)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
FR2305990 13 juin 2023 (13.06.2023) FR
- (71) Déposant : AMPERE S.A.S. [FR/FR] ; 122-122 bis avenue
du Général Leclerc, 92100 Boulogne Billancourt (FR).
- (72) Inventeurs : MIR, Caroline ; Technocentre Renault, 1
avenue du Golf, 78280 Guyancourt (FR). RANDREMA,
Xavier ; Technocentre Renault, 1 avenue du Golf, 78280
GUYANCOURT (FR).

- (74) Mandataire : RENAULT GROUP ; 1 avenue du golf FR
TCR AVA 0 55, 78084 GUYANCOURT CEDEX (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

(54) Title: SOLID OR SEMI-SOLID ELECTROLYTE FOR NA-ION BATTERY
(54) Titre : ELECTROLYTE SOLIDE OU SEMI-SOLIDE POUR BATTERIE NA-ION

[Fig 1]



(57) Abstract: An electrolyte for an Na-ion battery, comprising hyaluronic acid and at least one ionic conductive compound comprising sodium.

(57) Abrégé : Electrolyte pour batterie Na-ion, comprenant de l'acide hyaluronique et au moins un composé conducteur ionique com-
portant du sodium.

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

TITRE : Electrolyte solide ou semi-solide pour batterie Na-ion

5

Domaine technique

La présente invention concerne le domaine des batteries Na-ion et des électrolytes incorporant un polymère.

10 Plus particulièrement, la présente invention concerne un électrolyte solide ou semi-solide pour batterie Na-ion et un procédé de fabrication d'un tel électrolyte. L'invention porte également sur une cellule de batterie Na-ion comprenant ledit électrolyte, sur une batterie Na-ion incorporant une telle cellule, ainsi que sur un procédé de recyclage d'une telle batterie Na-ion.

15

Techniques antérieures

Depuis 2006, l'Union européenne impose à ses Etats membres le recyclage d'au moins 50 % en masse des batteries, incluant le secteur automobile et les batteries de véhicule électrique. Fin 2020, une nouvelle réglementation européenne relative aux batteries et à leurs déchets a été proposée, visant à renforcer les
20 premières mesures adoptées, avec une obligation d'atteindre 65% d'efficacité de recyclage en 2024 et 70% en 2030.

Cette réglementation pousse fortement le développement de procédés de recyclage plus efficaces. En parallèle, elle force également les constructeurs automobiles à revoir la conception des batteries pour en faciliter le démantèlement
25 et le recyclage, en modifiant par exemple son design ou sa composition.

Cependant, plusieurs aspects bloquent le développement des systèmes actuels.

L'accès à la matière active est souvent difficile de sorte qu'il est en général nécessaire de broyer les modules de batterie entiers. En particulier, l'accès aux
30 cellules de la batterie est impossible sans engendrer des problèmes sécuritaires.

Les cellules d'une batterie électrique comprennent plusieurs matériaux, notamment les matériaux actifs formant les électrodes, les séparateurs et les liants polymériques, et leur séparation est difficile.

Les liants classiquement utilisés, de type polyfluorure de vinylidène, PVDF,
35 limitent le décollement de la matière active des électrodes de leur support, les

collecteurs. Les liants nécessitent d'être brûlés par pyrolyse à haute température, environ 500°C, avant le recyclage de la batterie.

La composition de ces liants, à base de fluor, entraîne, en outre, la présence d'impuretés difficilement retirable au sein des matériaux recyclés.

5 Il existe donc un besoin de développer une nouvelle cellule de batterie, notamment pour véhicule électrique, permettant de surmonter les inconvénients ci-dessus.

Il est donc proposé un électrolyte pour batterie Na-ion, comprenant de l'acide hyaluronique et au moins un composé conducteur ionique comportant du sodium.

10 Selon un mode de réalisation, ledit composé conducteur ionique peut comprendre un ou plusieurs sels de sodium, de préférence encore choisis parmi NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 , NaTFSI , NaFSI , NaODFB ou un mélange de ceux-ci.

De préférence, le ou les sels de sodium sont dissous dans de l'eau.

15 Avantageusement, l'électrolyte peut comprendre un ou plusieurs solvants choisis parmi les solvants polaires aprotiques, tel que le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de méthyle et d'éthyle ou un mélange de ceux-ci.

20 Selon un autre mode de réalisation, ledit composé conducteur ionique peut comprendre un conducteur ionique solide, de préférence un conducteur inorganique tel qu'un conducteur vitrocéramique.

De préférence, l'électrolyte comprend une teneur comprise entre 5 et 50 % en poids d'acide hyaluronique, de préférence comprise entre 5 et 30 % en poids, de préférence encore comprise entre 5 et 20 % en poids. Ces pourcentages sont considérés par rapport au poids total de l'électrolyte.

25 L'invention concerne également l'utilisation d'un électrolyte comme décrit précédemment dans une batterie Na-ion solide ou semi-solide.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un électrolyte pour batterie Na-ion, comprenant le mélange d'acide hyaluronique avec au moins un composé conducteur ionique comportant du sodium.

30 Selon un mode de réalisation, ledit composé conducteur ionique peut comprendre un ou plusieurs sels de sodium, de préférence choisis parmi NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 , NaTFSI , NaFSI , NaODFB ou un mélange de ceux-ci.

De préférence, le procédé de préparation d'un électrolyte pour batterie Na-ion comprend une étape de dissolution du ou des sels de sodium dans de l'eau.

Avantageusement, un ou plusieurs solvants est ajouté au mélange de l'acide hyaluronique et dudit composé conducteur ionique, choisis parmi les solvants polaires aprotiques, tel que le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de méthyle et d'éthyle ou un mélange de ceux-ci.

Selon un autre mode de réalisation, ledit composé conducteur ionique du mélange peut comprendre un conducteur ionique solide, de préférence un conducteur inorganique tel qu'un conducteur vitrocéramique.

De préférence, le mélange comprend une teneur comprise entre 5 et 50 % en poids d'acide hyaluronique, de préférence comprise entre 5 et 30 % en poids, de préférence encore comprise entre 5 et 20 % en poids. Ces pourcentages sont considérés par rapport au poids total de l'électrolyte.

L'invention se rapporte en outre à une cellule de batterie Na-ion solide ou semi-solide, comprenant une électrode positive, une électrode négative, un collecteur de courant anodique, un collecteur de courant cathodique, un séparateur et un électrolyte comme décrit précédemment.

Avantageusement, l'électrolyte et le séparateur peuvent former une structure unique.

De préférence, l'électrode positive et/ou l'électrode négative comprend de l'acide hyaluronique.

De préférence, l'épaisseur de l'électrolyte est comprise entre 20 et 60 μm , de préférence comprise 25 et 35 μm .

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une cellule de batterie Na-ion, dans lequel un électrolyte comme précédemment décrit est déposé sur une électrode négative ou sur une électrode positive par enduction par voie liquide.

De préférence, l'étape d'enduction par voie liquide est, de préférence, réalisée à l'aide de solvant qui est, majoritairement de l'eau.

Par majoritairement, on entend un pourcentage supérieur à 50% en poids du solvant utilisé pour réaliser l'enduction.

Avantageusement, le procédé de fabrication d'une cellule de batterie Na-ion peut comprendre une étape préalable de formation d'acide hyaluronique par fermentation, de préférence par fermentation de végétaux ou par fermentation bactérienne.

L'invention se rapporte également à une batterie Na-ion solide ou semi-solide comprenant au moins une cellule comme décrite précédemment.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une batterie Na-ion, ledit procédé comprend une étape d'assemblage d'une ou plusieurs cellules comme décrites précédemment.

5 L'invention concerne en outre un procédé de récupération d'acide hyaluronique d'une batterie Na-ion comme décrite précédemment, comprenant une étape de dissolution dans de l'eau de l'acide hyaluronique de la batterie Na-ion, incluant l'acide hyaluronique de l'électrolyte.

De préférence, le procédé de récupération comprend une étape préliminaire de détermination de l'état de charge de la batterie Na-ion.

10 Avantageusement, le procédé de récupération comprend, lorsque l'état de charge de la batterie Na-ion est nul, une étape d'ouverture de la ou les cellules 1 formant la batterie Na-ion.

De préférence, le procédé de récupération comprend une étape de dissolution dans de l'eau de l'acide hyaluronique de la batterie Na-ion, et notamment de l'acide 15 hyaluronique de l'électrolyte comme précédemment décrit.

De préférence, l'étape de dissolution est réalisée en présence d'ultrasons.

Avantageusement, le procédé de récupération peut comprendre, après dissolution, une étape de filtration pour séparer l'acide hyaluronique dissous dans l'eau du reste de la batterie Na-ion.

20 De préférence, le procédé de récupération comprend une étape de recyclage du reste de la batterie Na-ion séparé de l'acide hyaluronique, tels que des matériaux actifs des électrodes positive et négative.

Exposé de l'invention

25 D'autres buts, avantages et caractéristiques ressortiront de la description qui va suivre, donnée à titre purement illustratif et faite en référence aux dessins annexés sur lesquels :

[Fig 1] est une vue en coupe schématique d'une cellule Na-ion pour véhicule automobile électrique ou hybride selon un mode de réalisation de l'invention.

30 [Fig 2] est une vue schématique détaillée d'une électrode d'une cellule Na-ion pour véhicule automobile électrique ou hybride selon un mode de réalisation de l'invention.

[Fig 3] illustre un procédé de récupération d'acide hyaluronique d'une batterie Na-ion selon un mode de réalisation de l'invention.

Dans ce qui va suivre, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans l'expression « compris entre ».

De plus, l'expression « au moins un » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».

5 La figure 1 illustre une cellule 1 de batterie Na-ion comprenant une électrode positive 2, une électrode négative 3, un collecteur de courant anodique 4, un collecteur de courant cathodique 5, un séparateur et un électrolyte 6. L'électrolyte 6 assure le transport des ions entre les deux électrodes 2 et 3.

10 Dans l'exemple illustré, l'électrolyte 6 et le séparateur forment une structure unique.

L'électrolyte 6 comprend de l'acide hyaluronique et au moins un composé conducteur ionique comportant du sodium.

Dans un mode de réalisation, l'électrolyte 6 peut être semi-solide et former un gel polymérique.

15 Dans le cas de l'électrolyte 6 semi-solide, le composé conducteur ionique peut alors comprendre un ou plusieurs sels de sodium, de préférence choisis parmi NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 , NaTFSI , NaFSI , NaODFB ou un mélange de ceux-ci.

De préférence, le ou les sels de sodium sont dissous dans de l'eau.

20 De préférence, l'électrolyte 6 comprend en outre un ou plusieurs solvants choisis parmi les solvants polaires aprotiques, tel que le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de méthyle et d'éthyle ou un mélange de ceux-ci.

25 Selon un exemple de réalisation, l'électrolyte 6 semi-solide peut ainsi être formé, avantageusement, par au moins un sel de sodium et au moins un solvant carbonate mélangés dans une matrice d'acide hyaluronique.

Selon un autre mode de réalisation, l'électrolyte 6 peut être solide.

Dans le cas de l'électrolyte 6 solide, le composé conducteur ionique peut comprendre un conducteur ionique solide, de préférence un conducteur inorganique, tel qu'un conducteur vitrocéramique.

30 Le conducteur vitrocéramique peut, par exemple, comprendre du Na_3SbS_4 - Na_2WS_4 . Avantageusement, le Na_3SbS_4 - Na_2WS_4 peut être synthétisé dans de l'eau déminéralisée à partir de Na_2S , Sb_2S_3 , S, NaOH et $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$.

35 Selon un exemple de réalisation, l'électrolyte 6 solide peut ainsi être formé, avantageusement, par au moins un composé conducteur ionique vitrocéramique comprenant du sodium mélangé dans une matrice d'acide hyaluronique.

De préférence, l'électrolyte 6 solide ou semi-solide comprend une teneur comprise entre 5 et 50 % en poids d'acide hyaluronique, de préférence encore comprise entre 5 et 30 % en poids, et encore plus préférentiellement comprise entre 5 et 20 % en poids. Ces pourcentages sont considérés par rapport au poids total de l'électrolyte 6.

De préférence, l'épaisseur de l'électrolyte 6 solide ou semi-solide dans la cellule 1 est comprise entre 20 et 60 μm , de préférence encore comprise 25 et 35 μm . Selon un exemple, l'épaisseur de l'électrolyte 6 peut être de 30 μm .

L'acide hyaluronique est un polymère de disaccharides de sorte qu'il forme une matrice polymérique dans l'électrolyte 6.

L'acide hyaluronique est sans fluore et possède des propriétés mécaniques élevées. Il est en outre soluble dans l'eau, et donc facilement recyclable par dissolution dans l'eau.

L'acide hyaluronique a également pour avantage d'être biosourcé, fabriqué notamment par fermentation.

De préférence, l'électrode positive 2 et l'électrode négative 3 comprennent également de l'acide hyaluronique.

La figure 2 illustre une électrode positive ou négative 2, 3 d'une cellule 1 pour batterie Na-ion.

Les électrodes positive et négative 2, 3 comprennent, de préférence, un matériau actif 7, du carbone 8, et de l'acide hyaluronique 9.

Le matériau actif 7 de l'électrode positive 2 est, par exemple, du $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, (NVP).

Le matériau actif 7 de l'électrode négative 3 est, par exemple, du carbone dur.

De plus, les électrodes positive et négative 2, 3 comprennent un collecteur de courant, respectivement, cathodique et anodique 4 et 5.

Les collecteurs de courant 4 et 5 sont, par exemple, des collecteurs de courant en aluminium.

De préférence, l'épaisseur de l'électrode positive 2 est comprise entre 50 et 150 μm , de préférence encore comprise 90 et 110 μm . Selon un exemple, l'épaisseur de l'électrode positive 2 peut être de 100 μm .

De préférence, l'épaisseur de l'électrode négative 3 est comprise entre 50 et 150 μm , de préférence encore comprise 90 et 110 μm . Selon un exemple, l'épaisseur de l'électrode négative 3 peut être de 100 μm .

La couche d'électrolyte 6 permet à la fois la conduction des cations Na^+ et l'isolation électronique des deux électrodes 2, 3.

Un autre objet de l'invention est une batterie Na-ion comprenant une ou plusieurs cellules 1 incorporant l'électrolyte 6 solide ou semi-solide selon l'invention.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'un électrolyte 6 pour batterie Na-ion, comprenant une étape de mélange d'acide hyaluronique avec au moins un composé conducteur ionique comportant du sodium.

Selon un mode de mise en œuvre, et afin de d'obtenir un électrolyte 6 semi-solide, le composé conducteur ionique peut comprendre un ou plusieurs sels de sodium, de préférence choisis parmi NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 , NaTFSI , NaFSI , NaODFB ou un mélange de ceux-ci.

De préférence, le procédé de préparation d'un électrolyte 6 pour batterie Na-ion comprend une étape de dissolution du ou des sels de sodium dans de l'eau.

Avantageusement, un ou plusieurs solvants est ajouté au mélange comprenant l'acide hyaluronique et le composé conducteur ionique.

De préférence, le ou les solvants sont choisis parmi les solvants polaires aprotiques, tel que le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de méthyle et d'éthyle ou un mélange de ceux-ci.

Selon un autre mode de mise en œuvre alternatif, et afin d'obtenir un électrolyte 6 solide, le composé conducteur ionique dudit mélange peut comprendre un conducteur ionique solide.

De préférence, le composé conducteur ionique est un conducteur inorganique tel qu'un conducteur vitrocéramique.

Le conducteur vitrocéramique peut, par exemple, comprendre du Na_3SbS_4 - Na_2WS_4 .

Avantageusement, préalablement à l'étape de formation du mélange de l'acide hyaluronique et du composé conducteur ionique, le Na_3SbS_4 - Na_2WS_4 peut être synthétisé dans de l'eau déminéralisée à partir de Na_2S , Sb_2S_3 , S, NaOH et $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$.

De préférence, ledit mélange comprend une teneur comprise entre 5 et 50 % en poids d'acide hyaluronique, de préférence comprise entre 5 et 30 % en poids, de préférence encore comprise entre 5 et 20 % en poids. Ces pourcentages sont considérés par rapport au poids total de l'électrolyte.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une cellule 1 de batterie Na-ion dans lequel un électrolyte 6 solide ou semi-solide comme précédemment décrit est déposé sur l'électrode négative 3 ou sur l'électrode positive 2 par enduction par voie liquide.

5 De préférence, l'épaisseur de l'électrolyte 6 solide ou semi-solide formée est comprise entre 20 et 60 μm , de préférence encore comprise 25 et 35 μm . Selon un exemple, l'épaisseur de l'électrolyte 6 peut être de 30 μm .

L'étape d'enduction par voie liquide de l'électrolyte 6 est, de préférence, réalisée à l'aide de solvant qui est, majoritairement de l'eau.

10 Par majoritairement, on entend un pourcentage supérieur à 50% en poids du solvant utilisé pour réaliser l'enduction.

Selon un exemple de mise en œuvre, l'électrode positive 2, comprenant du carbone, de l'acide hyaluronique et du matériau actif 7, tel que le $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, est déposée par enduction par voie liquide sur le collecteur d'aluminium 4.

15 De préférence, l'épaisseur de l'électrode positive 2 formée sur le collecteur d'aluminium 4 est comprise entre 50 et 150 μm , de préférence encore comprise 90 et 110 μm . Selon un exemple, l'épaisseur de l'électrode positive 2 peut être de 100 μm .

20 Selon un exemple de mise en œuvre, l'électrode négative 3, comprenant du carbone, de l'acide hyaluronique et du matériau actif 7, tel que le carbone dur, est déposée par enduction par voie liquide sur le collecteur d'aluminium 5.

De préférence, l'épaisseur de l'électrode négative 3 formée sur le collecteur d'aluminium 5 est comprise entre 50 et 150 μm , de préférence encore comprise 90 et 110 μm . Selon un exemple, l'épaisseur de l'électrode négative 3 peut être de 100 μm .

Après dépôt de la couche d'électrolyte 6 sur l'une des deux électrodes positive 2 et négative 3, le procédé de fabrication d'une cellule 1 de batterie Na-ion peut comprendre une étape de laminage à sec de l'ensemble obtenu avec l'autre des deux électrodes positive 2 et négative 3 afin d'obtenir une cellule 1.

30 De préférence, l'électrolyte 6 est déposé par enduction par voie liquide sur l'électrode positive 2, puis l'ensemble de la couche d'électrolyte 6 et de l'électrode positive 2 est laminé à sec avec l'électrode négative 3.

Avantageusement, le procédé de fabrication d'une cellule de batterie Na-ion peut comprendre une étape préalable de formation d'acide hyaluronique par

fermentation, de préférence par fermentation de végétaux ou par fermentation bactérienne.

Un autre objet de l'invention est un procédé de récupération d'acide hyaluronique d'une batterie Na-ion comme décrite précédemment.

5 En référence à la figure 3, le procédé de récupération comprend, de préférence, une étape préliminaire 100 de détermination de l'état de charge de la batterie Na-ion.

10 Lorsque l'état de charge, SOC, exprimé en %, de la batterie Na-ion est nul, le procédé de récupération comprend une étape 200 d'ouverture de la ou les cellules 1 formant la batterie Na-ion.

Le procédé de récupération comprend une étape 300 de dissolution dans de l'eau de l'acide hyaluronique de la batterie Na-ion, et notamment de l'acide hyaluronique de l'électrolyte 6.

15 Dans l'exemple illustré aux figures 1 et 2, l'électrolyte 6, ainsi que les électrodes positive 2 et négative 3 incorporent de l'acide hyaluronique. De préférence, l'étape 300 du procédé de récupération comprend avantageusement la dissolution dans l'eau de l'acide hyaluronique de l'électrolyte, ainsi que de l'acide hyaluronique de l'électrode positive 2 et négative 3.

20 Afin de faciliter la dissolution, l'étape 300 est réalisée en présence d'ultrasons.

Après dissolution, le procédé de récupération comprend, de préférence, une étape 400 de filtration pour séparer l'acide hyaluronique dissous dans l'eau du reste de la batterie Na-ion. D'un côté, la phase aqueuse 500 comprenant l'acide hyaluronique dissous est récupérée. De l'autre côté, est récupérée le reste 600 de la batterie Na-ion, appelé black mass 600, comportant notamment les matériaux actifs 7 des électrodes positive 2 et négative 3.

25 La filtration 400 permet ainsi de récupérer l'acide hyaluronique de l'électrolyte 6 et des électrodes positive 2 et négative 3 après sa dissolution dans l'eau.

30 De préférence, le procédé de récupération comprend une étape de recyclage 700 du reste de la batterie Na-ion, notamment de matériaux actifs 7 des électrodes positive 2 et négative 3, dans une nouvelle utilisation.

L'agent polymérique en acide hyaluronique de l'électrolyte 6 permet un recyclage aqueux direct et facilité, sans qu'un traitement thermique soit nécessaire,

et sans dégagement d'acide fluorhydrique susceptible de dégrader les matériaux actifs 7 de la cellule 1.

Exemples

5

Exemple 1 : préparation d'une batterie Na-ion comprenant un électrolyte semi-solide

10 Du NaBF_4 a été dissous dans de l'eau pour obtention d'une solution aqueuse de concentration molaire de 1 mol/l. Dans la solution obtenue, de l'acide hyaluronique a été dissous en une quantité de 15 % en poids, par rapport au poids total de la solution d'électrolyte, afin d'obtenir un gel polymère homogène. 20 % en poids de carbonate de propylène, PC, ainsi que 30 % en poids de carbonate d'éthylène, EC ont ensuite été ajoutés.

15 Après avoir mélangé, l'électrolyte semi-solide obtenu a été coulé pour la formation d'un film d'une épaisseur de 100 μm sur un substrat cathodique composé d'un mélange de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, NVP, d'additif de carbone et d'acide hyaluronique préalablement enduit par voie liquide sur un collecteur de courant en aluminium. Le composite résultant a été séché à 50 °C pendant 5h sous vide. Enfin, le composite
20 a été laminé à sec avec une électrode négative d'une épaisseur de 100 μm composée d'un mélange de carbone dur, d'additif de carbone et d'acide hyaluronique préalablement enduit par voie liquide sur un collecteur de courant en aluminium. Une batterie Na-ion avec un électrolyte semi-solide est ainsi obtenue.

Exemple 2 : préparation d'une batterie Na-ion avec un électrolyte solide

25 Du Na_3SbS_4 - Na_2WS_4 a été synthétisé dans de l'eau déminéralisée à partir de Na_2S , Sb_2S_3 , S, NaOH et $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$, pesés en quantité stœchiométrique. L'acide hyaluronique a été soigneusement ajouté à ce mélange en une quantité de 10 % en poids par rapport au poids total du mélange incorporant l'acide hyaluronique. L'ensemble obtenu est mélangé.

L'électrolyte a ensuite été coulé afin d'obtenir un film d'une épaisseur de 100 μm sur un substrat cathodique composé d'un mélange de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, NVP, d'additif de carbone et d'acide hyaluronique préalablement enduit par voie liquide
35 sur un collecteur de courant en aluminium. Le composite résultant a été séché à 50

°C pendant 5h sous vide. Enfin, le composite est laminé à sec avec l'électrode négative d'une épaisseur de 100 µm composée d'un mélange de carbone dur, d'additif de carbone et d'acide hyaluronique préalablement enduit par voie liquide sur un collecteur de courant en aluminium. Une batterie Na-ion avec un électrolyte solide est ainsi obtenue.

REVENDICATIONS

1. Electrolyte pour batterie Na-ion, comprenant de l'acide hyaluronique et au moins un composé conducteur ionique comportant du sodium.

5 2. Electrolyte selon la revendication 1, dans lequel ledit composé conducteur ionique comprend un ou plusieurs sels de sodium, de préférence choisis parmi NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 , NaTFSI , NaFSI , NaODFB ou un mélange de ceux-ci.

10 3. Electrolyte selon la revendication 2, dans lequel le ou les sels de sodium sont dissous dans de l'eau.

4. Electrolyte selon la revendication 2 ou 3, comprenant un ou plusieurs solvants choisis parmi les solvants polaires aprotiques, tel que le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de méthyle et d'éthyle ou un mélange de ceux-ci.

15 5. Electrolyte selon la revendication 1, ledit composé conducteur ionique comprend un conducteur ionique solide, de préférence un conducteur inorganique tel qu'un conducteur vitrocéramique.

20 6. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une teneur comprise entre 5 et 50 % en poids d'acide hyaluronique, de préférence comprise entre 5 et 30 % en poids, de préférence encore comprise entre 5 et 20 % en poids.

7. Utilisation d'un électrolyte tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans une batterie Na-ion solide ou semi-solide.

25 8. Procédé de préparation d'un électrolyte pour batterie Na-ion, comprenant le mélange d'acide hyaluronique avec au moins un composé conducteur ionique comportant du sodium.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel ledit composé conducteur ionique comprend un ou plusieurs sels de sodium, de préférence choisis parmi NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 , NaTFSI , NaFSI , NaODFB ou un mélange de ceux-ci.

30 10. Procédé selon la revendication 9, comprenant une étape de dissolution du ou des sels de sodium dans de l'eau.

35 11. Cellule de batterie Na-ion solide ou semi-solide, comprenant une électrode positive (2), une électrode négative (3), un collecteur de courant anodique (5), un collecteur de courant cathodique (4), un séparateur et un électrolyte (6) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 6.

12. Cellule selon la revendication 11, dans laquelle l'électrolyte (6) et le séparateur forment une structure unique.

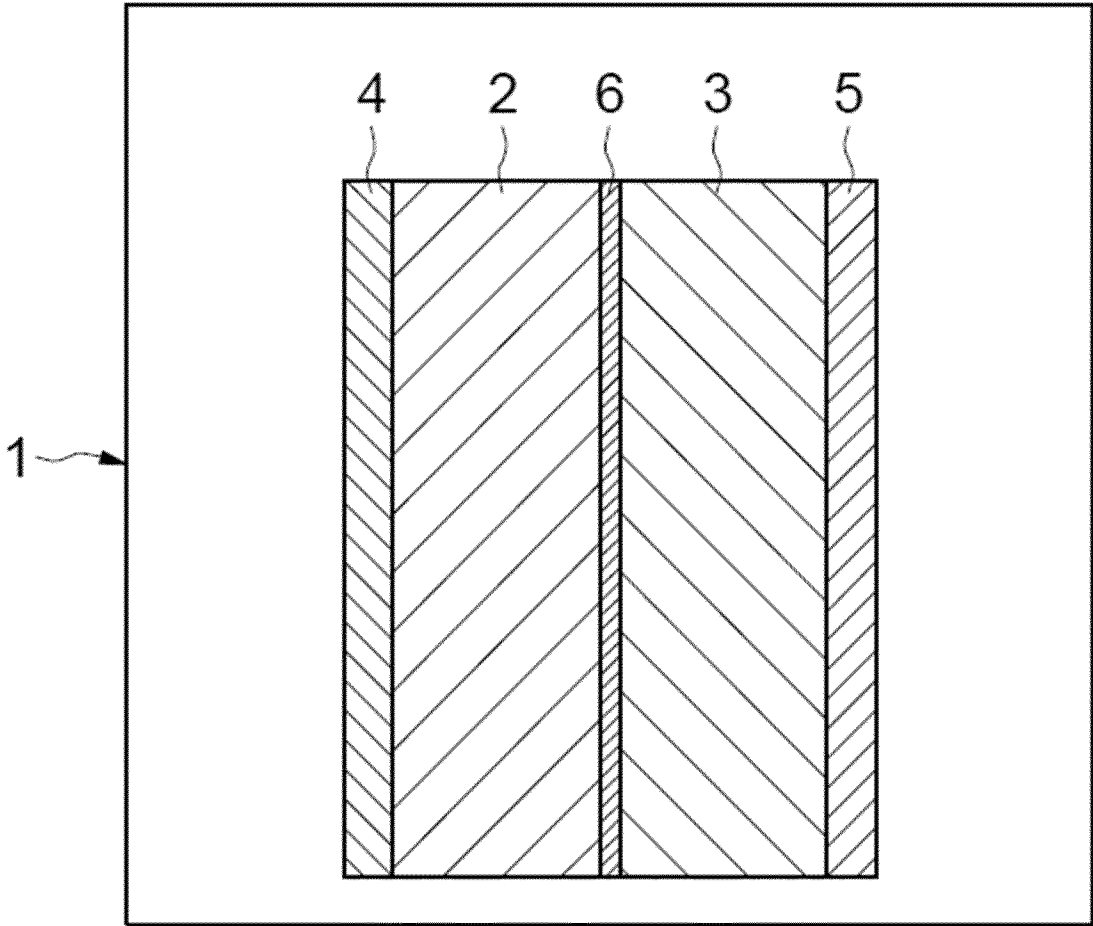
13. Cellule selon la revendication 11 ou 12, dans laquelle l'électrode positive (2) et/ou l'électrode négative (3) comprend de l'acide hyaluronique.

5 14. Batterie Na-ion solide ou semi-solide comprenant au moins une cellule (1) telle que définie à l'une quelconque des revendications 11 à 13.

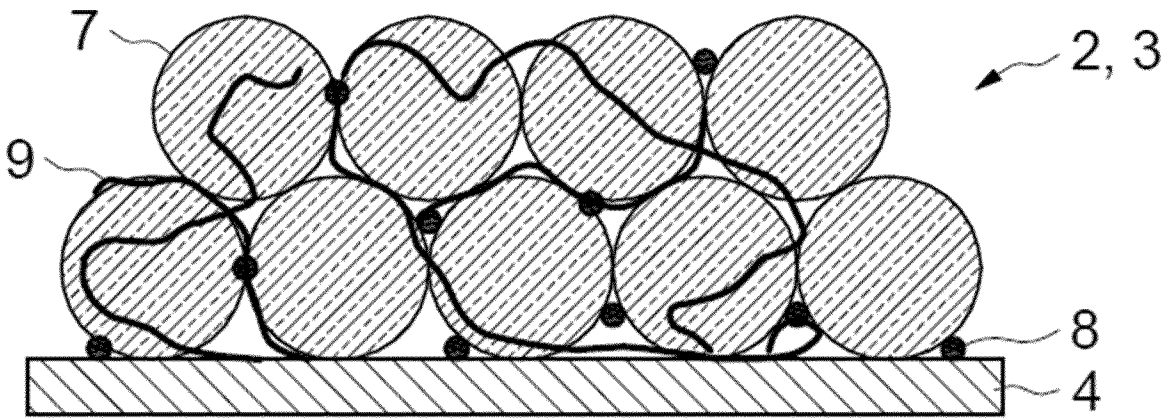
15. Procédé de récupération d'acide hyaluronique d'une batterie Na-ion selon la revendication 14, comprenant une étape de dissolution dans de l'eau de l'acide hyaluronique de la batterie Na-ion, incluant l'acide hyaluronique de
10 l'électrolyte (6).

16. Procédé selon la revendication 15, comprenant une étape de recyclage du reste de la batterie Na-ion séparé de l'acide hyaluronique, tels que des matériaux actifs des électrodes positive et négative.

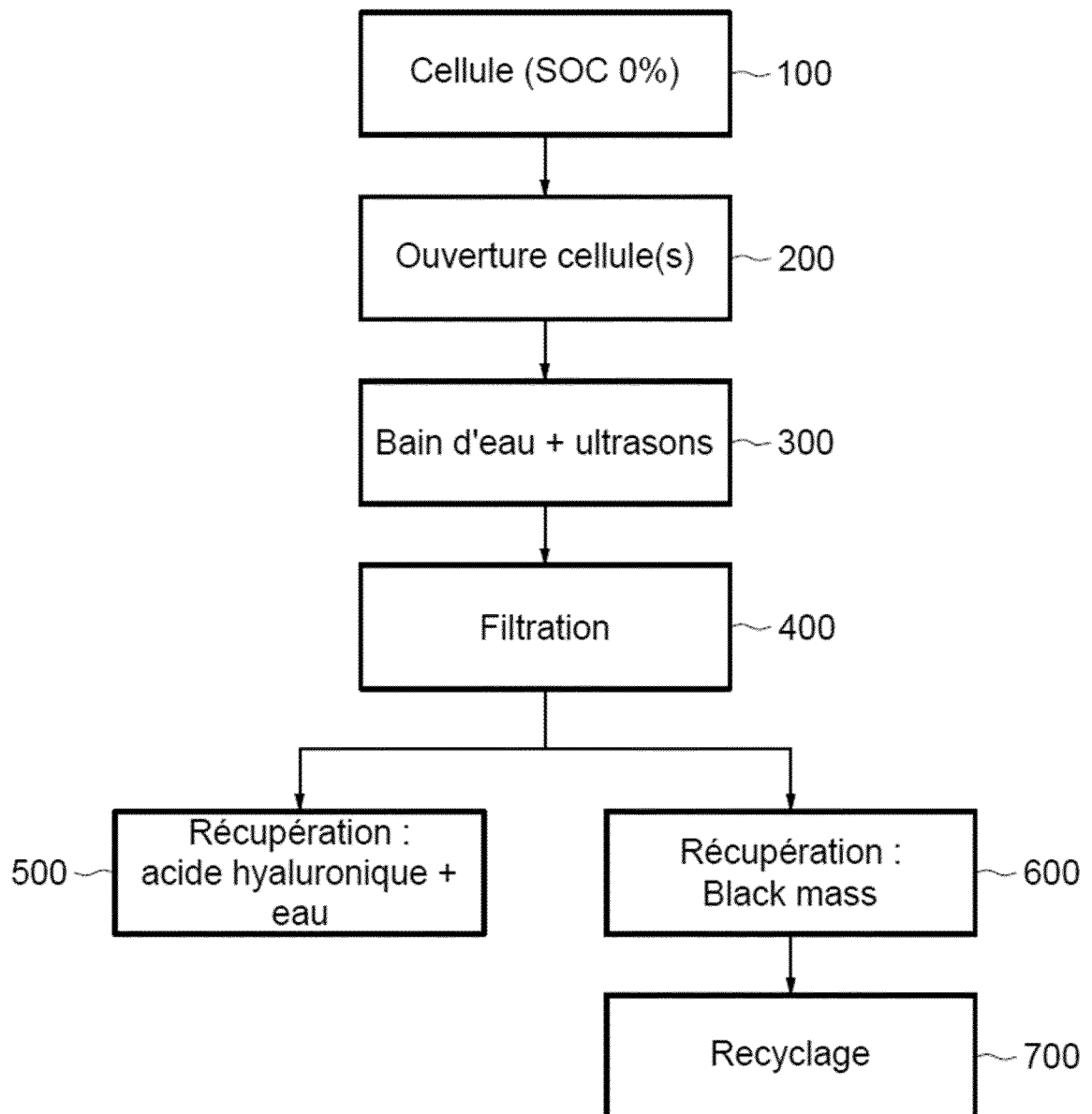
[Fig 1]



[Fig 2]



[Fig 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/066275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/054(2010.01)i; **H01M 10/0568**(2010.01)i; **H01M 10/0569**(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i;
H01M 10/54(2006.01)i; **H01M 50/446**(2021.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 115775917 A (LIANYUNGANG DINGZHICAI ENERGY TECH CO LTD) 10 March 2023 (2023-03-10)	1-3,5-12,14-16
Y	example 2 claims 1-9	13
X	CN 115939495 A (BEIJING INSTITUTE TECH) 07 April 2023 (2023-04-07)	1-11
Y	claims 1-13	13
Y	ZHANG YUYAO ET AL. "Biomass Hyaluronic Acid to Construct High-Loading Electrode with Fast Na + Transport Structure for Na 3 V 2 (PO 4) 3 Sodium-Ion Batteries" , Vol. 5, No. 4, 28 January 2022 (2022-01-28), BATTERIES & SUPERCAPS, Retrieved from the Internet: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full-xml/10.1002/batt.202100367 DOI: 10.1002/batt.202100367 ISSN: 2566-6223, XP093119330 abstract	13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2024

Date of mailing of the international search report

05 September 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Gomes Pinto F., R

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2024/066275

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	115775917	A	10 March 2023	NONE	
CN	115939495	A	07 April 2023	NONE	

Demande internationale n°
PCT/EP2024/066275

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	ZHANG YUYAO ET AL: "Biomass Hyaluronic Acid to Construct High-Loading Electrode with Fast Na + Transport Structure for Na 3 V 2 (PO 4) 3 Sodium-Ion Batteries", BATTERIES & SUPERCAPS , vol. 5, no. 4 28 janvier 2022 (2022-01-28), XP093119330, ISSN: 2566-6223, DOI: 10.1002/batt.202100367 Extrait de l'Internet: URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full-xml/10.1002/batt.202100367 abrégé -----	13

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/EP2024/066275

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)