(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
24 janvier 2008 (24.01.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/009107 A2

(51) Classification internationale des brevets :
B32B 15/04 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
B32B 37/00 (2006.01) *H01M 4/40* (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA2007/001254

(22) Date de dépôt international : 17 juillet 2007 (17.07.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2,552,282 18 juillet 2006 (18.07.2006) CA

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **HYDRO-QUEBEC** [CA/CA]; 75, boulevard René-Levesque O., Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **ZAGUIB, Karim** [CA/CA]; 3672, Belcourt, Longueuil, Québec J4M 2M7 (CA). **DONTIGNY, Martin** [CA/CA]; 3451, des Dahlias, Notre-Dame-du-Mont-Carmel QC G0X 3J0 (CA). **PETITCLERC, Michel** [CA/CA]; 98-301, Boul. des Hauts-Bois, Sainte-Julie QC J3E 3M7 (CA). **GAUTHIER, Michel** [CA/CA]; 237, Saint-Ignace, La Prairie, Québec J5R 1E6 (CA).

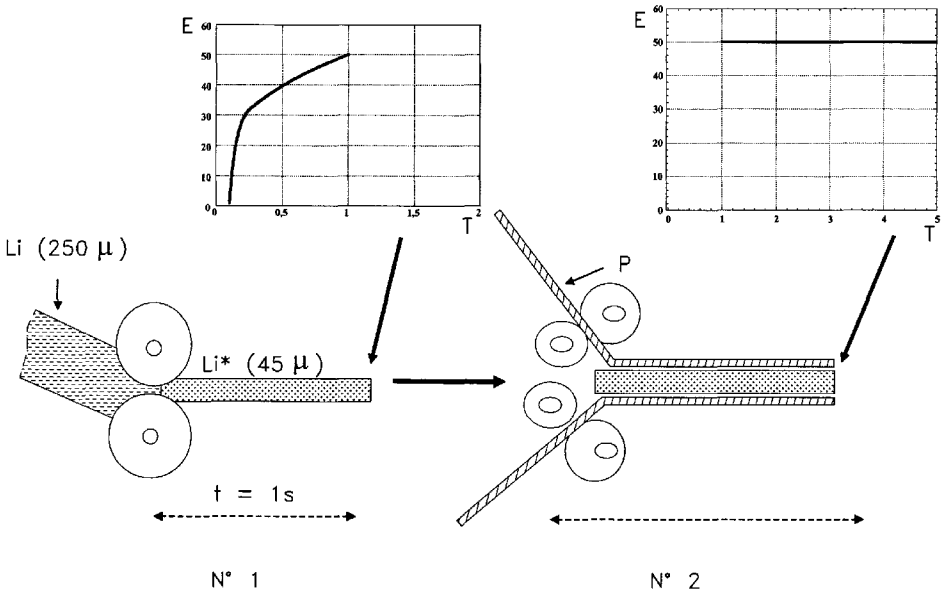
(74) Mandataire : **MORIN, Luc**; 210, boul. de Montarville, Suite 2009, Boucherville, Québec J4B 6T3 (CA).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: MULTILAYER MATERIAL BASED ON ACTIVE LITHIUM, PREPARATION METHOD AND APPLICATIONS IN ELECTROCHEMICAL GENERATORS

(54) Titre : MATÉRIAU MULTICOUCHE À BASE DE LITHIUM VIF, PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET APPLICATIONS DANS LES GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES



(57) Abstract: The invention concerns a method for producing a multilayer material based on active lithium, consisting of the deposition of an active lithium film on a protection layer with a sufficient speed to substantially avoid oxidation of the lithium and/or over a sufficient period such that the adhesion of the lithium occurs upon contact with the protection layer. A multilayer material of the invention presents excellent impedance stability and absence of dendrite formation after the cycling process, when incorporated into an electrochemical battery as anode. The batteries, the anode of which is composed of a multilayer material of the invention are particularly efficient with respect to their coulombic efficiency.

[Suite sur la page suivante]

WO 2008/009107 A2

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'élaboration d'un matériau multicouche à base de lithium vif, consistant à déposer un film de lithium vif sur une couche de protection avec une vitesse suffisante pour que substantiellement aucune oxydation du lithium ne se produise, et/ou pendant une durée suffisante pour que l'adhésion du lithium se développe après contact avec la couche de protection. Un matériau multicouche de l'invention, lorsqu'il est incorporé dans une batterie électrochimique comme anode, présente une excellente stabilité de l'impédance et une absence de formation de dendrites lors du cyclage. Les batteries dont l'anode est constituée par un matériau multicouche de l'invention sont particulièrement performantes en ce qui concerne leur efficacité coulombique.

MATÉRIAU MULTICOUCHE À BASE DE LITHIUM VIF, PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET APPLICATIONS DANS LES GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé d'élaboration d'un matériau multicouche à base de lithium vif, un procédé pour sa préparation, et son utilisation dans les batteries électrochimiques

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Les batteries au lithium métallique dans lesquelles l'électrolyte est un électrolyte polymère ont l'avantage de fournir une densité d'énergie en poids et en volume supérieure à celle des batteries Li-ion, grâce à la capacité de l'anode de lithium métallique qui est de 3700 mAh/g. Cette valeur est 10 fois supérieure à celle d'une anode à base de graphite (LiC_6) ou 20 fois supérieure à celle d'anode de type spinelle de titane ($Li_4Ti_5O_{12}$).

En revanche, lors de la charge des batteries au lithium à courant élevé, dans lesquelles le lithium est électrodéposé, une éventuelle formation de dendrites sur la surface de lithium peut se produire assez rapidement après quelques cycles d'utilisation. Ces dendrites peuvent percer le séparateur (dans lequel l'électrolyte est imprégné) pour toucher la cathode.

Une solution à ce problème d'instabilité est proposée dans US-A-6,214,061. Elle consiste à protéger un film de lithium formant l'anode d'une batterie par une couche protectrice constituée par un matériau vitreux conducteur ionique, par exemple du verre ou un oxynitrure de phosphore et de lithium, désigné par LIPON. La couche protectrice est déposée sur un substrat, puis la couche de lithium est déposée sur la couche protectrice, et finalement un collecteur de courant est déposé sur la couche de lithium. La couche protectrice et la couche de lithium sont déposées par pulvérisation cathodique ou par vaporisation. Cette technique donne de bons résultats. Cependant, elle nécessite d'opérer sous vide pour le dépôt de la couche protectrice et de la couche de lithium, ce qui nécessite des dispositifs plus compliqués et plus coûteux sur le plan industriel.

L'utilisation d'un film mince de lithium est importante dans les batteries au lithium métal polymère, car elle permet d'optimiser l'excès de lithium, par comparaison à la capacité de la cathode.

La technologie d'obtention des films minces de lithium métallique par laminage est décrite dans CA-A-2,099,524 et CA-A-2,099,526 au nom d'Hydro-Québec.

CA-A-2,099,524 décrit un procédé de laminage d'un feuillard de lithium permettant d'obtenir un film de lithium d'une épaisseur comprise entre 10 et 100 µm. Ce procédé est caractérisé par le fait qu'à la sortie du laminoir et à la suite d'un seul passage, en présence d'un lubrifiant, le film laminé reste accolé sur la surface d'un des rouleaux de travail jusqu'en un point donné sur une partie de la circonférence de ce rouleau au-delà du point de rencontre entre les deux rouleaux. Bien que le film ainsi obtenu puisse être utilisé dans un générateur électrochimique, il présente une couche de passivation d'une épaisseur non négligeable.

CA-A-2,099,526 décrit des additifs pour lubrifiants utilisables dans le laminage de feuillards de lithium en films minces et qui en améliorent les performances. Ces additifs sont représentés par la formule générale L-A-B dans laquelle L désigne un radical hydrocarboné servant de segment lubrifiant, B désigne un segment oligomère servant de segment solvatant des sels métalliques et A désigne un lien chimique unissant le radical hydrocarboné et le segment oligomère.

SOMMAIRE

La présente invention a pour but de proposer un procédé pour l'élaboration de batteries électrochimiques qui ont une anode dont la matière active est un film mince de lithium, qui peut être mis en œuvre à la pression atmosphérique, c'est-à-dire dans des conditions industriellement plus commodes, et qui donne des batteries dans lesquelles ledit film de lithium est parfaitement adhérent aux éléments de la batterie qui lui sont adjacents et ne forme pas de dendrites lors du fonctionnement.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet un procédé d'élaboration d'un matériau multicouche comprenant au moins un film de lithium, le matériau multicouche obtenu, et son utilisation comme anode dans une batterie électrochimique.

Le procédé de l'invention est destiné à la préparation d'un matériau multicouche comprenant au moins une couche de lithium vif, et il est caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à déposer un film de lithium vif sur une couche de protection avec une vitesse suffisante pour que substantiellement aucune oxydation du lithium ne se produise, et/ou pendant une durée suffisante pour que l'adhésion du lithium se développe après contact avec la couche de protection.

Le matériau multicouche selon l'invention comprend au moins une couche de lithium vif qui porte une couche de protection sur au moins l'une de ses surfaces, ladite couche de protection étant constituée par un matériau qui a une conductivité ionique,

Un matériau multicouche de l'invention, lorsqu'il est incorporé dans une batterie électrochimique comme anode, présente une excellente stabilité de l'impédance et une absence de formation de dendrites lors du cyclage.

Les batteries dont l'anode est constituée par un matériau multicouche de l'invention sont particulièrement performantes en ce qui concerne leur efficacité coulombique.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

Figures 1A et 1B : représentent l'évolution de l'épaisseur d'un film de passivation du lithium (E, en Å) en ordonnée, en fonction du temps d'exposition dans une atmosphère d'air sec (T, en secondes) en abscisse, pour un film de lithium obtenu selon l'invention; la Figure 1A est une vue agrandie de la zone T = 0 à 1 de la figure 1B.

Figure 2 : représente le procédé de couchage du film de protection sur le lithium, qui permet de maintenir l'épaisseur de la couche de passivation du lithium constante dans le temps; les courbes E (en Å) en fonction de T (en secondes) montrent l'évolution de l'épaisseur de la couche de passivation, avant (courbe de gauche) et après le dépôt de deux couches de protection (courbe de droite); Li désigne une feuille de lithium standard, Li* désigne un film de lithium vif; P désigne le matériau de protection (verre ou céramique); N°1 et N°2 désignent respectivement la 1ère et la 2ème étape du processus.

DESCRIPTION GÉNÉRALE DE L'INVENTION

Un premier objet de l'invention est constitué par un procédé d'élaboration d'un matériau multicouche qui comprend au moins une couche de lithium vif, ledit procédé comprenant une étape consistant à déposer un film de lithium vif sur une couche de protection avec une vitesse suffisante pour que substantiellement aucune oxydation du lithium ne se produise, et/ou pendant une durée suffisante pour que l'adhésion du lithium se développe après contact avec la couche de protection.

La couche de Lithium vif (ou à vif) est constituée par du lithium qui a un degré de pureté supérieur à 99 %, ou par un alliage de lithium comprenant moins de 3000 ppm d'impuretés. Une telle couche a de bonnes propriétés d'adhésion.

Dans un mode de réalisation, la couche de lithium vif porte sur une ou chacune de ses surfaces, une couche de passivation qui est de préférence telle que le rapport "épaisseur de la couche de passivation"/"épaisseur de la couche de lithium vif" est de 2.10^{-5} à 1.10^{-3}.

Dans un autre mode de réalisation, l'épaisseur de la couche de passivation est nulle.

La couche de passivation comprend généralement au moins un composé de lithium du groupe constitué par Li_2O, Li_2CO_3, LiOH, et $Li_2S_2O_4$. Li_2O, Li_2CO_3 et LiOH se forment en atmosphère sèche. $Li_2S_2O_4$ se forme en présence de SO_2.

Il est particulièrement préféré d'effectuer le dépôt du film de lithium vif sur la couche protectrice par laminage. Les conditions de mise en œuvre d'un dépôt de lithium sur une couche support par laminage, notamment les additifs utilisés, en particulier des lubrifiants, sont décrites dans CA-A-2,099,524 et CA-A-2,099,526.

Lorsque le matériau multicouche est destiné à être utilisé comme anode biface dans une batterie, on dépose une couche de protection sur chacune des surfaces du film de lithium, les deux couches de protection étant constituées par un matériau qui a une conduction ionique.

Lorsque le matériau multicouche est destiné à être utilisé comme anode monoface dans une batterie, on dépose le film de lithium vif sur une couche de protection constituée par un matériau qui a une conduction ionique. Il est

avantageux de déposer sur l'autre surface du film de lithium vif, une couche de protection constituée par un matériau à conduction électronique qui peut faire office de collecteur de courant pour l'anode.

Le dépôt de la couche de lithium par laminage permet d'opérer à la pression atmosphérique. Le matériau multicouche est élaboré de préférence dans une atmosphère d'air sec, par exemple dans une chambre anhydre caractérisée par un point de rosée entre -45 et 55°C qui est compris entre 0,7 et 2,2 %, et de préférence à -50°C à 1,3 % d'humidité relative.

Le dépôt d'une couche de protection peut être effectuée en 1 à 15 secondes.

Lorsque le matériau multicouche comprend deux couches de protection de part et d'autre de la couche de lithium vif, la deuxième couche de protection peut être déposée sur une surface libre du film de lithium vif en même temps que la première couche de protection est déposée sur l'autre surface libre du film de lithium. Le dépôt de la deuxième couche peut aussi être effectué après le dépôt de la première couche, de préférence moins de 15 secondes après.

Le matériau utilisé pour former une couche de protection qui a une conduction ionique est de préférence un matériau qui a une conduction ionique supérieure à 10^{-4} S.cm^2, et qui est choisi par exemple parmi les céramiques, les verres, les matériaux polymères, et leurs mélanges.

Une couche de protection conductrice ionique peut comprendre au moins deux sous-couches, constituées indépendamment l'une de l'autre par un matériau qui a une conduction ionique supérieure à 10^{-4} S.cm^2, et qui est choisi parmi les céramiques, les verres, et les matériaux polymères contenant éventuellement une charge céramique.

Une couche protectrice en céramique est avantageusement constituée par une céramique de type oxynitrure de phosphore et de lithium non stoechiométrique. Ce type de céramique est généralement désigné par la dénomination LIPON. On utilise de préférence dans le cadre de la présente invention le composé $Li_{3,3}PO_{3,9}N_{0,17}$ et les composés voisins. Une présentation détaillée des composés LIPON et de leur utilisation, notamment dans la préparation de films minces pour batteries tout solide, est faite dans "Micro Power Sources", K. Zaghib et S. Surampudi, Proceedings Volume 2000-03, pp. 70 à 79, édité par The Electrochmical Society.

Une couche de céramique LIPON peut être déposée sur un substrat par pulvérisation cathodique, ablation laser ou plasma, par exemple à partir d'une cible de Li_3PO_4. Le substrat pour le dépôt du film de protection peut être un film de polypropylène ou d'un copolymère PP-PE-PP servant de séparateur dans le générateur. Le substrat peut en outre être une ½ pile élaborée au préalable et constituée par un collecteur, une cathode et un électrolyte, la couche de LIPON étant déposée sur la couche d'électrolyte. La couche protectrice peut aussi être formée sur un substrat quelconque portant un film de PP, ledit film pouvant être éliminé par pelage après formation de la couche de protection, et dépôt du film de lithium sur la couche de protection.

Une couche de protection peut en outre être constituée par du verre.

Une couche de protection constituée par une céramique ou par du verre a de préférence une épaisseur au plus égale à 1 µm.

Une couche de protection peut être constituée par une solution d'un composé ionique dans un polymère ou par un polymère portant des groupements ioniques. Le matériau polymère peut contenir en outre une céramique.

Une couche de protection du type polymère a de préférence une épaisseur de 1 à 100 µm.

Pour que la couche de protection constituée par un polymère ait une bonne tenue mécanique, il est préférable de choisir soit un polymère à masse moléculaire élevée qui a une tenue mécanique intrinsèque, soit un polymère qui possède des groupes réticulables et auquel une réticulation conférera la tenue mécanique. On préfère en particulier les polyéthers ou les polyvinyles.

Les polymères utiles comme matériau constitutif d'une couche protectrice peuvent être choisis parmi les polymères à 3 branches et les polymères à 4 branches.

Par polymère à 3 branches, on entend un polymère à trois branches en forme d'un peigne à 3 branches, tel que ceux qui sont décrits dans "Relationship between Structural Factor of Gel Electrolyte and Characteristics of Electrolyte and Lithium-ion Polymer Battery Performances", par Hiroe Nakagawa et alias, The 44th Symposium in Japan, Nov 4-6, 2003, abstract 3D26. Les 3 branches sensiblement parallèles de ces polymères sont fixées de préférence au centre et aux deux extrémités d'un squelette de petite taille,

comportant de préférence 3 atomes, plus particulièrement 3 atomes de carbone dans la chaîne. Dans le cas d'une chaîne à 3 atomes de carbone, chacun des atomes est relié à une branche.

Parmi ces polymères à 3 branches, on préfère ceux qui ont un poids moléculaire moyen (M_W) variant de 1000 à 1000000, plus particulièrement ceux dont le poids moléculaire moyen varie de 5000 à 100000.

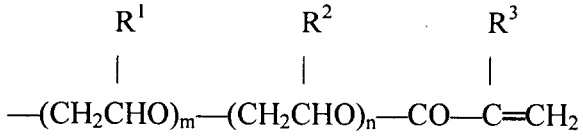
Par polymère à quatre branches, on entend un polymère en forme d'un peigne à 4 branches. WO-03/063287 décrit une famille préférée de polymères à quatre branches. Les 4 branches sensiblement parallèles de ces polymères sont fixées respectivement entre les deux extrémités (de préférence de façon symétrique sur la chaîne) et aux deux extrémités d'une chaîne de petite taille ayant de préférence 4 atomes, qui sont de préférence 4 atomes de carbone. Dans le cas d'une chaîne à 4 atomes de carbone, chaque atome est relié à une branche.

Parmi ces polymères à 4 branches, on préfère ceux qui ont des groupes terminaux hybrides, plus particulièrement des groupes hybrides acrylate (de préférence méthacrylate) et alkoxy (de préférence alkoxy avec de 1 à 8 atomes de carbone, en particulier méthoxy ou éthoxy), ou vinyle, une branche au moins dudit polymère à quatre branches (et de préférence au moins deux branches) étant susceptible (s) de donner lieu à une réticulation.

Une autre famille de polymères à quatre branches, utiles pour la présente invention, est décrite dans les colonnes 1 et 2 de US-A-6,190,804. Ce document est incorporé par référence à la présente demande.

Le polymère est de préférence un polyéther en étoile qui possède au moins quatre branches ayant des groupes terminaux contenant les fonctions suivantes : acrylate ou méthacrylate et alkoxy, allyloxy et/ou vinyloxy, au moins une, et de préférence au moins deux de ces fonctions étant actives pour permettre une réticulation. Il a une stabilité à un voltage nettement supérieur à 4.

Un exemple de polyéther à 4 branches est un polymère tétrafonctionnel de préférence à haut poids moléculaire répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

- R^1et R^2 représentent chacun un atome d'hydrogène ou un alkyle inférieur (de préférence de 1 à 7 atomes de carbone) ;
- R^3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- m et n représentent chacun un nombre entier supérieur ou égal à 0 ;
- dans chaque chaîne à haut poids moléculaire, m+n > 35 ;
- chacun des groupes R^1, R^2, R^3 et chacun des paramètres m et n peuvent être identiques ou différents dans les 4 chaînes à haut poids moléculaire.

Parmi ces polymères à quatre branches, ceux qui possèdent un poids moléculaire moyen compris entre 1000 et 1000000, de préférence de 5000 à 100000 sont particulièrement intéressants.

Les polymères vinyliques de type éthylène glycol (EG), et plus particulièrement ceux décrits dans EP-A-1,249,461 (DKS), sont également intéressants comme matériau de protection, en particulier ceux dont le poids moléculaire moyen varie de 600 à 2500.

Des polymères de cette famille peuvent avantageusement être obtenus en faisant réagir l'oxyde d'éthylène et le propanol-1-époxy-2,3 avec HO-(-CH_2CH_2O-)$_4$-H) ou en faisant réagir le propanol-1-époxy-2,3 avec l'éthylène glycol. Cette étape est suivie par le greffage de groupes fonctionnels polymérisables et/ou non polymérisables à chaque extrémité du squelette et des chaînes latérales du polymère. Les composés ayant un ou plusieurs groupes portant un hydrogène actif et des groupes alkoxy peuvent aussi être utilisés sous forme de monomères qui sont réticulés in situ, lors de l'élaboration de la couche protectrice.

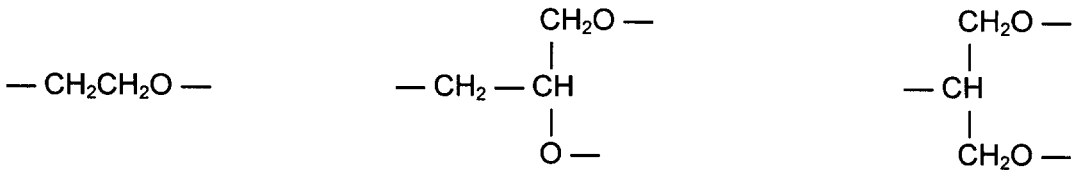
Le groupe hydroxyle est un exemple de groupe portant un hydrogène actif. Les composés ayant de 1 à 5 groupes hydroxyle sont préférés. Le monométhyléther de triéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, la glycérine, la diglycérine, le pentaérythritol et leurs dérivés sont des exemples spécifiques des composés ayant un ou plusieurs groupes portant un hydrogène actif.

CH_3ONa, t-BuOK et leurs dérivés sont des exemples spécifiques d'alkoxydes précurseurs de groupes alcoxy.

Les polymères polyéther utiles comme matériau pour la couche de protection ont un unité de structure représentée par la formule (1) ainsi que l'unité de structure représentée par la formule (2) et/ou l'unité de structure

représentée par la formule (3). Le nombre d'unités de formule (1) dans une molécule est de 1 à 22800, de préférence de 5 à 11400, et plus particulièrement de 10 à 5700. Le nombre total d'unités de formule (2) et/ou de formule (3) est de 1 à 13600, de préférence de 5 à 6800, et plus particulièrement de 10 à 3400.

(1) (2) (3)



Les groupes (méth)acrylate, les groupes allyle et les groupes vinyle sont des exemples de groupes fonctionnels polymérisables greffés à chaque extrémité moléculaire. Les groupes alkyle et les groupes fonctionnels comprenant des atomes de bore sont des exemples de groupes fonctionnels non polymérisables. Parmi les groupes alkyle, on préfère les groupes alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, en particulier ceux qui ont de 1 à 4 atomes de carbone, et plus particulièrement le groupe méthyle.

Des exemples de groupes fonctionnels comprenant des atomes de bore incluent ceux qui sont représentés par les formules suivantes (4) ou (5).

(4) (5)



Les groupes R^{11}, et R^{12} dans la formule (4) et les groupes R^{21}, R^{22}, R^{23} dans la formule (5) peuvent être identiques ou différents, et chacun représente un hydrogène, un halogène, un groupe alkyle, alkoxy, aryle, alkényle, alkynyle, aralkyle, cycloalkyle, cyano, hydroxyle, formyle, aryloxy, alkylthio, arylthio, acyloxy, sulfonyloxy, amino, alkylamino, arylamino, carbonamino, oxysulfonylamino, sulfonamide, oxycarbonylamino, ureide, acyle, oxycarbonyle, carbamoyle, sulfonyle, sulfinyle, oxysulfonyle, sulfamoyle, carboxylate, sulfonate, ou phosphonate, un groupe hétérocyclique, ou un groupe $-B(R^a)(R^b)$, $-OB(R^a)(R^b)$ ou $OSi(R^a)(R^b)(R^c)$ dans lesquels (R^a), (R^b) et (R^c) représentent chacun un hydrogène, un halogène, un groupe alkyle, alkoxy, aryle, alkenyle, alkynyle, aralkyle, cycloalkyle, cyano, hydroxyle, formyle, aryloxy, alkylthio,

arylthio, acyloxy, sulfonyloxy, amino, alkylamino, arylamino, carbonamino, oxysulfonylamino, sulfonamide, oxycarbonylamino, ureide, acyle, oxycarbonyle, carbamoyle, sulfonyle, sulfinyle, oxysulfonyle, sulfamoyle, carboxylate, sulfonate, phosphonate, hétérocyclique ou dérivés de ceux-ci. R^{11}, et R^{12} dans la formule (4) et R^{21}, R^{22}, R^{23} dans la formule (5) peuvent être lié ensemble pour former un anneau, et l'anneau peut avoir des substituants. Chaque groupe peut aussi être substitué par des groupes substituables. X^+ dans la formule (5) représente un ion métallique alcalin, de préférence un ion lithium.

Les extrémités des chaînes moléculaires dans le polymère polyéther peuvent toutes être des groupes fonctionnels polymérisables, des groupes fonctionnels non polymérisables, ou les deux.

Le poids moléculaire moyen (Mw) d'un polymère polyéther n'est pas spécialement limité, mais il est habituellement d'environ 500 à 2 millions, et avantageusement d'environ 1000 à 1,5 millions.

Les polymères de ces familles préférées sont par ailleurs avantageusement choisis parmi les polymères qui sont réticulables par Ultra-Violet, Infra-Rouge, traitement thermique et/ou faisceau d'électron (EBeam).

Lorsqu'une couche de protection est destinée à former le collecteur de l'anode, elle est constituée par un matériau conducteur électronique. Le matériau conducteur électronique peut être un métal, choisi parmi Ni, Cu et l'acier inoxydable.

Une couche de protection en métal peut être obtenue par un procédé de vaporisation physique ou chimique, avec de préférence une épaisseur de 100 à 150 Å. Elle peut en outre être obtenue à partir d'un feuillard libre de métal, avec de préférence une épaisseur de 10 à 15 µm.

De préférence, une couche protectrice en métal a une résistivité de surface d inférieure à 1 Ω/cm^2.

Un deuxième objet de l'invention est constitué par le matériau multicouche obtenu par le procédé de l'invention.

Un matériau multicouche selon l'invention comprend au moins une couche de lithium vif et une couche de protection adhérant l'une à l'autre. Il est caractérisé en ce que la couche de lithium est une couche de lithium vif qui porte sur au moins l'une de ses surfaces une couche de passivation continue ou discontinue ayant une épaisseur moyenne inférieure à 50 Å, et en ce ladite

au moins une couche de protection est constituée par un matériau qui a une conductivité ionique.

Lorsque le matériau multicouche est destiné à former une anode biface d'une batterie électrochimique, les deux surfaces de la couche de lithium vif portent une couche de protection à conductivité ionique. Les deux couches de protection peuvent être constituées par le même matériau ou par des matériaux différents.

Lorsque le matériau multicouche est destiné à former une anode monoface d'une batterie électrochimique, l'une des surfaces de la couche de lithium vif est adhérente à une couche de protection constituée par un matériau à conduction ionique et l'autre surface de la couche de lithium vif est adhérente à une couche de protection constituée par un matériau à conduction électronique.

Dans un matériau multicouche obtenu par le procédé de l'invention, l'adhésivité entre la couche de lithium et une couche de protection, mesurée selon la méthode ASTM n° D3359, est supérieure à 4, sur une échelle de 1 à 5.

Les couches de protection empêchent que l'exposition à une atmosphère susceptible entraîne la formation ou la croissance d'une couche de passivation du lithium.

Un matériau multicouche constitué par une couche de lithium vif entre deux couches protectrices métalliques trouve de préférence son application dans des domaines autres que les générateurs électrochimiques.

Un troisième objet de l'invention est constitué par une batterie électrochimique comportant au moins une cathode, un électrolyte, et au moins un matériau multicouche de l'invention en tant qu'anode. Le matériau multicouche de l'invention peut être avantageusement incorporé dans différents types de batteries électrochimiques. La batterie peut être une batterie monoface ou une batterie biface. La batterie peut être sous forme d'une batterie tout solide, d'une batterie à électrolyte liquide ou d'une batterie à électrolyte gel.

Une batterie monoface comprend au moins un ensemble constitué par les éléments suivants, dans l'ordre indiqué :

- un collecteur ;
- un matériau de cathode ;

- un électrolyte polymère, ou un séparateur imprégné par un électrolyte gel ou un séparateur imprégné par un électrolyte liquide ;
- un matériau multicouche ;

ledit matériau multicouche étant constitué par une couche de lithium vif entre une couche protectrice en métal et une couche protectrice non métallique, constituée par un matériau choisi parmi les céramiques de type LIPON, les verres ioniques, les polymères conducteurs, les polymères chargés en céramique, et les polymères rendus conducteurs par addition d'une solution d'un composé ionique dans un solvant liquide, la couche protectrice non métallique étant en contact avec l'électrolyte.

Une batterie biface est constituée par au moins un ensemble constitué par les éléments suivants, dans l'ordre indiqué :

- un collecteur ;
- un matériau de cathode ;
- un électrolyte polymère ;
- un matériau multicouche ;
- un électrolyte ;
- une cathode ;
- un collecteur ;

ledit matériau multicouche étant constitué par une couche de lithium entre deux couches de protection, chacune constituée indépendamment de l'autre par un matériau choisi parmi les LIPON, les verres ioniques, les polymères conducteurs et les polymères chargés en céramique, et les polymères rendus conducteurs par addition d'une solution d'un composé ionique dans un solvant liquide.

L'électrolyte d'une batterie selon l'invention peut être un électrolyte polymère, un séparateur imprégné par un électrolyte gel, ou un séparateur imprégné par un électrolyte liquide.

La cathode d'une batterie selon l'invention est constituée par un matériau qui comprend une matière active de cathode, et/ou un conducteur électronique et/ou un polymère, et/un sel de lithium et/ou un liant.

La matière active de la cathode peut être choisie parmi LiV_3O_8, V_2O_5, $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiMn_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, et leurs mélanges.

Le polymère est de préférence un polyéther.

Le conducteur électronique est constitué par du carbone de Ketjen, un carbone de Shawinigan, un graphite, des fibres de carbone, des fibres de carbone vapo-déposées, et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

Le sel de lithium est choisi de préférence parmi le bis(trifluorométhane-sulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le dicyanotriazole de lithium. (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthanesulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), $LiPF_6$, $LiBF_4$, LiBOB, et leurs mélanges.

Le liant est choisi de préférence dans le groupe constitué par le PVDF, PTFE, et les liants solubles dans l'eau (WSB) tels qu'un caoutchouc SBR par exemple.

Le collecteur de la cathode est constitué de préférence par de l'aluminium éventuellement revêtu de carbone.

Dans un mode de réalisation avantageux, l'anode du générateur selon l'invention est un matériau multicouche qui a une couche de protection métallique, constitué par Ni ou Cu, cette couche de protection formant le collecteur de l'anode.

Lorsque le film de lithium du multicouche est en contact avec un support en nickel ou en cuivre, ledit support sert de collecteur de courant.

L'électrolyte d'un générateur selon l'invention peut être un électrolyte liquide ou gel qui imprègne un séparateur constitué par un polypropylène (PP) ou un copolymère séquencé de propylène et d'éthylène (PP-PE-PP).

L'électrolyte gel peut être obtenu à partir d'une composition comprenant au moins un polymère ayant des groupes réticulables, au moins un sel de lithium ou au moins un solvant liquide et au moins un agent de réticulation. Le polymère est avantageusement un polyéther ou un mélange de polyéthers 4 branches ou polyéthylène glycol, ayant de préférence un poids moléculaire moyen MW variant de 2000 à 10000, plus particulièrement de 2500 à 8000. Le sel de lithium peut être choisi parmi ceux cités précédemment pour le matériau de cathode. Le solvant liquide est un solvant aprotique polaire tel que le carbonate d'éthyle (EC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de méthyle et d'éthyle (EMC), le carbonate de diéthyle (DEC), et la γ-butyrolactone (GBL), le carbonate de vinyle (VC) et ou un sel fondu ayant une SP inférieure à 50 Å, et leurs mélanges.

Un quatrième objet de l'invention est constitué par un procédé d'élaboration d'une batterie dont l'anode est constituée de lithium à vif, en utilisant un matériau multicouche de l'invention comme matériau d'anode.

Un générateur selon l'invention peut être élaboré en déposant une couche de céramique ou de verre accolée à une couche de lithium vif, sur une demi pile constituée par un film de cathode et un film d'électrolyte.

Lorsque l'électrolyte d'un générateur selon l'invention est un électrolyte polymère gel, on utilise de préférence un polymère réticulable et on le réticule par irradiation UV, IR ou par un faisceau d'électrons, ou par voie thermique ou par une combinaison des deux, après l'avoir déposé sur un substrat. Le polymère réticulable peut être choisi parmi les polymères réticulables définis pour le matériau constituant la couche de protection. Il est particulièrement avantageux d'effectuer la réticulation à l'intérieur du générateur, après l'avoir scellé.

Description de modes préférentiels de l'invention

Batterie tout solide

Pour l'élaboration d'une batterie tout solide, une couche de céramique (constituant la couche de protection) est déposée sur un substrat constitué par une demi pile, par pulvérisation plasma (incluant des gaz d'azote) à partir d'une source de LIPON (lithium-phosphore-azote), préparée selon la méthode décrite dans New Power Source, PV 2000-03, de K. Zaghib et Surampudi, pages 16 à 30 et pages 70 à 80. La demi pile comprend une cathode et un électrolyte solide polymère (SPE). La couche de LIPON déposée a avantageusement une épaisseur de l'ordre de 1 µm. La demi-pile est constituée par la superposition d'un collecteur, d'une couche de matériau formant la cathode, et l'électrolyte SPE. La couche de protection est déposée sur la couche SPE de la ½ pile.

Le matériau de cathode est constitué par une matière active de cathode (par exemple LiV_3O_8), un liant et éventuellement un matériau conférant une conduction ionique et un matériau conférant une conduction électronique. Le liant peut être un polymère de type polyéther. Le matériau conférant une conduction ionique est un sel de lithium, par exemple LiTFSI. Le matériau conférant une conductivité électronique peut être un carbone à haute surface spécifique. La cathode a une épaisseur de 45 µm.

L'électrolyte SPE est constitué par une solution de LiTFSI dans un polymère de type polyéther, et son épaisseur est avantageusement de 20 à 30 µm.

Un film de lithium est ensuite déposé sur le film de LIPON. Le lithium de départ est un film extrudé commercial qui a une épaisseur de 250 µm, et qui présente une couche de passivation d'une épaisseur supérieure à 50 Å. Ce film de lithium est laminé entre deux rouleaux d'acier inoxydable dans une chambre anhydre de type Classe 1000, pour obtenir un film de lithium de 50 µm. Le laminage est effectué de préférence en présence d'un lubrifiant et/ou un additif, choisi de préférence parmi ceux décrits dans CA-A-2,099,526.

Ce film de 50 µm est déposé à vif sur la surface de SPE, c'est-à-dire très rapidement et avant que le lithium soit passivé par l'air. Le dépôt est effectué de préférence en moins de 2 secondes.

Il a été ainsi découvert que, si ce mode opératoire est effectué en une durée de temps déterminée, il évite de manière surprenante la croissance rapide du film de passivation qui est généralement formé de carbonate de Lithium Li_2CO_3 et d'oxyde Li_2O et LiOH et il permet une adhésivité très forte de la couche de lithium vif sur le couche de protection.

Le dépôt de lithium à vif sur le LIPON, selon le procédé de l'invention, permet ainsi de minimiser les épaisseurs des couches de Li_2CO_3 et de Li_2O, ce qui améliore sensiblement la cyclabilité à long terme de la batterie tout solide. En baissant ainsi l'impédance de la batterie, on obtient d'excellentes performances, en particulier en utilisation avec des courants élevés.

Le dépôt du film de lithium vif sur la couche de LIPON résulte en un blocage de la formation de dendrites grâce à la présence de la couche dure et solide de LiPON sur le lithium.

Batterie à électrolyte liquide

Une batterie à électrolyte liquide selon l'invention comprend une cathode, un séparateur imprégné par un électrolyte, une couche protectrice, et une anode constituée par un film de lithium vif

La cathode peut être constituée par un matériau composite, analogue à celui décrit pour la batterie tout solide.

Le séparateur peut être constitué par du polypropylène (PP) ou un PP-PPE-PP par exemple du type CELGARD.

L'électrolyte est avantageusement une solution de sel de lithium (par exemple LiTFSI) dans un solvant (par exemple un mélange de carbonate d'éthylène et de carbone de diéthylène).

Le film de lithium vif est obtenu par laminage d'un film de lithium commercial.

Pour l'assemblage de la batterie, le film de LIPON est déposé sur l'une des faces du séparateur par pulvérisation cathodique, le lithium vif est déposé rapidement sur la face libre du LIPON, puis un film de matériau de cathode est déposé sur la face libre du séparateur.

Batterie à électrolyte gel

Selon ce mode particulier de mise en œuvre de l'invention, une cathode est fabriquée à partir d'une composition préparée par mélange de 82 %de $LiFePO_4$ (produit par la société Phostech) avec 3 % en poids de noir Ketjen, 3 % de Graphite, et 12 % de PVDF en présence du solvant NMP, à raison de 20 % en poids, par rapport au poids total des poudres précédemment mélangées.

La solution est épandue sur un collecteur aluminium carbone, puis le solvant est évaporé. On obtient un film ayant une épaisseur de 45 microns, avec une porosité de 73 %. La cathode est calandrée jusqu'au l'obtention d'une porosité de 40 %.

Un film de céramique de type LIPON ayant une épaisseur de 1 µm est déposée sur un film de CELGARD 3501®, puis un film de lithium vif est déposé sur la face libre du film de LIPON, par laminage d'un lithium extrudé.

Ensuite, la cathode est déposée sur la face libre du film de CELGARD 3501®.

L'ensemble ainsi constitué est introduit dans sac en aluminium souple, ainsi qu'un mélange des précurseurs de l'électrolyte gel, puis le sac est scellé. Le mélange de précurseurs est constitué par 95 % en poids d'un polyéther (qui est de préférence de type 4 branches), d'un mélange 1M LiTFSI+ 0,5 M $LiPF_6$ + EC+GBL (1 :3 par volume), et de 1000 ppm de PEKADOX 16® en tant qu'agent initiateur de réticulation.

La batterie a été scellée par mise en œuvre de la technique décrite dans WO2004/068610 relatif à un générateur électrochimique rechargeable, et plus particulièrement dans l'exemple 2 du document.

La batterie est maintenue à 60°C pendant une heure. Cette étape est nécessaire pour former le gel dans les pores présents à la surface du matériau constitutif de l'électrode, du CELGARD et dans les pores de LIPON. Les batteries préparées par mise en œuvre de ce procédé sont fonctionnelles à température ambiante.

Il a été trouvé de façon surprenante que le lithium, du fait de sa réactivité chimique particulière, développe tout de suite après son laminage, une excellente adhésion avec les verres et céramiques.

Exemples

Les exemples ci-après sont donnés à titre illustratifs et ne constituent pas une limitation de l'objet revendiqué.

Exemple 1

On élabore une demi-pile constituée par un collecteur de courant, un matériau de cathode et un électrolyte solide polymère SPE.

Le matériau de cathode est constitué par LiV_3O_8, un liant polyéther, LiTFSI et un carbone à haute surface spécifique. La cathode a une épaisseur de 45 µm.

L'électrolyte SPE est constitué par une solution de LiTFSI dans un polymère de type polyéther, et son épaisseur est de 20 à 30 µm.

Un film de lithium métallique ayant une épaisseur de 250 µm est obtenu par extrusion, puis laminé manuellement avec un laminoir de bijoutier pendant 2 secondes. Un film de lithium ayant une épaisseur de 55 µm est ainsi obtenu, avec un film de passivation à sa surface dont l'épaisseur est de 25 Å.

Ce film est très collant et adhère au montage sur la demi-pile $LiVO_3O_8$/SPE. La demi-pile possède une impédance de 6 Ω, ce qui est nettement plus faible, donc plus avantageux que l'impédance de 12 Ω que présente une pile contenant un film de lithium standard à la même température de mesure de 60°C.

Exemple 2

Un film de lithium métallique ayant une épaisseur de 250 µm est obtenu par extrusion. Il est ensuite laminé avec un laminoir de type bijoutier, à température ambiante et pendant 2 secondes. Un film de lithium vif, ayant une épaisseur de 55 µm est ainsi obtenu, et il a une couche de passivation ayant une épaisseur de 45 Å. Ce film a été évalué, la même journée, dans un Analyser XPS. L'épaisseur mesurée pour la couche de Li_2O est de 255 Å.

Un film de lithium vif qui est resté pendant une semaine dans une chambre anhydre présente une couche de Li_2O ayant une épaisseur de 250 Å et une couche de Li_2CO_3 ayant une épaisseur de 125 Å.

Ces valeurs sont à comparer avec celles du lithium commercial de la compagnie FMC dans lequel la couche de Li_2O est d'une épaisseur de 400 Å et celle de Li_2CO_3 d'une épaisseur de 150 µm.

Exemple 3

On élabore une ½ pile collecteur de courant/matériau de cathode/SPE selon le procédé de l'exemple 1.

Une couche de LIPON est déposée par pulvérisation sur la face SPE de la ½ pile, à partir d'une cible de Li_3PO_4,. Elle présente une épaisseur de 900 nm et une adhésivité, mesurée selon la méthode ASTM numéro D3359 qui est de 5/5.

Exemple 4

On a élaboré une batterie de type LiV_3O_8/SPE/LiPON/lithium selon le processus suivant.

Sur la face SPE d'une ½ pile "collecteur de courant/matériau de cathode/SPE" élaborée selon le mode opératoire de l'exemple 1, on a déposé par pulvérisation cathodique une couche de LIPON ayant une épaisseur de 1 µm

Un film de lithium a ensuite été déposé sur le film de LIPON, à partir d'un film extrudé commercial qui a une épaisseur de 250 µm, et qui présente une couche de passivation d'une épaisseur supérieure à 50 Å. Ce film de lithium commercial a été laminé entre deux rouleaux d'acier inoxydable dans une chambre anhydre de type Classe 1000, pour obtenir un film de lithium de 50 µm.

Ce film de 50 µm a été déposé à vif sur la surface de SPE, en moins de 2 secondes, puis un collecteur de courant a été déposé sur le film de lithium.

La batterie ainsi constituée a une capacité de 5 mAh. Elle a été cyclée en décharge C/3 et chargée à un potentiel constant de 3,1 Volts pendant 1 heure. La capacité et l'efficacité coulombique sont stables pendant les 100 cycles. Une perte de capacité de 3% est mesurée après 100 cycles, mais l'efficacité coulombique reste de 99,9 à 100 %.

Une batterie LiV_3O_8/SPE/Lithium, élaborée avec une ½ pile "collecteur de courant/matériau de cathode/SPE" analogue et avec un lithium Standard, a été cyclée en C/3 en décharge et chargée en 2 C à un potentiel constant de 3,1 Volts pendant 1 heure. Après 10 cycles la capacité a baissée de 30 % et l'efficacité de 50 %.

En conclusion les exemples précédents mettent en évidence la très faible épaisseur de la couche de passivation dans les matériaux multicouche de l'invention ainsi que l'adhésivité exception du lithium su sa couche de protection.

Par ailleurs les batteries intégrant un matériau multicouche de l'invention se caractérisent par une faible impédance et par une efficacité coulombique remarquable en charge/décharge.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer auxdites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-dessus, en accord avec la portée des revendications suivantes.

Revendications

1. Procédé d'élaboration d'un matériau multicouche qui comprend au moins une couche de lithium vif, ledit procédé comprenant une étape consistant à déposer un film de lithium vif sur une couche de protection avec une vitesse suffisante pour que substantiellement aucune oxydation du lithium ne se produise, et/ou pendant une durée suffisante pour que l'adhésion du lithium se développe après contact avec la couche de protection.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de lithium vif est constituée par du lithium qui a un degré de pureté supérieur à 99 %, ou par un alliage de lithium comprenant moins de 3000 ppm d'impuretés.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de lithium vif porte sur une ou chacune de ses surfaces, une couche de passivation qui est telle que le rapport "épaisseur de la couche de passivation"/"épaisseur de la couche de lithium vif" est de 2.10^{-5} à 1.10^{-3}.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de passivation est nulle.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de passivation comprend au moins un composé de lithium du groupe constitué par Li_2O, Li_2CO_3, LiOH, et $Li_2S_2O_4$. Li_2O, Li_2CO_3 et LiOH se forment en atmosphère sèche, $Li_2S_2O_4$ se forme en présence de SO_2.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dépôt du film de lithium vif sur la couche protectrice est effectuée par laminage.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on dépose une couche de protection sur chacune des surfaces du film de lithium, les deux couches de protection étant constituées par un matériau qui a une conduction ionique.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on dépose le film de lithium vif sur une couche de protection constituée par un matériau qui a une conduction ionique.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on dépose sur la surface libre du film de lithium vif, une couche de protection constituée par un matériau à conduction électronique.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans une atmosphère d'air sec, dans une chambre anhydre caractérisée par un point de rosée entre -45 et 55°C qui est compris entre 0,7 et 2,2 %,

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à -50 °C à 1,3 % d'humidité relative.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dépôt d'une couche de protection est effectué en 1 à 15 secondes.

13. Procédé selon la revendication 1 pour l'élaboration d'un matériau multicouche qui comprend une couche de protection sur chacune des surfaces de la couche de lithium vif, caractérisé en ce que la deuxième couche de protection est déposée sur le film de lithium vif en même temps que la première couche de protection.

14. Procédé selon la revendication 1 pour l'élaboration d'un matériau multicouche qui comprend une couche de protection sur chacune des surfaces de la couche de lithium vif, caractérisé en ce que la deuxième couche de protection est déposée sur le film de lithium vif moins de 15 secondes après la première couche de protection.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau utilisé pour former une couche de protection a une conduction ionique supérieure à 10^{-4} S.cm^2, et il est choisi parmi les céramiques, les verres, les matériaux polymères, et leurs mélanges.

16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une couche de protection conductrice ionique comprend au moins deux sous-couches, constituées indépendamment l'une de l'autre par un matériau qui a une conduction ionique supérieure à 10^{-4} S.cm^2, et qui est choisi parmi les céramiques, les verres, et les matériaux polymères contenant éventuellement une charge céramique.

17. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau constituant la couche protectrice est constituée par une céramique de type oxynitrure de phosphore et de lithium non stoechiométrique.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'oxynitrure répond à la formule $Li_{3,3}PO_{3,9}N_{0,17}$.

19. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la couche de céramique LIPON est déposée sur un substrat par pulvérisation cathodique, ablation laser ou plasma, à partir d'une cible de Li_3PO_4.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le substrat est un film de polypropylène ou d'un copolymère PP-PE-PP,

21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le substrat est une ½ pile élaborée au préalable et constituée par un collecteur, une cathode et un électrolyte, la couche de LIPON étant déposée sur la couche d'électrolyte.

22. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de protection est constituée par une céramique ou par du verre et elle a une épaisseur au plus égale à 1 µm.

23. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de protection est constituée par une solution d'un composé ionique dans un polymère ou par un polymère portant des groupements ioniques, contenant éventuellement une céramique.

24. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de protection est du type polymère et elle a une épaisseur de 1 à 100 µm.

25. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de protection est constituée par un polyéther ou un polyvinyle.

26. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau constituant la couche de protection est un matériau conducteur électronique.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que le matériau conducteur électronique est un métal, choisi parmi Ni, Cu et l'acier inoxydable.

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que la couche de protection en métal a une épaisseur de 100 à 150 Å ou une épaisseur de 10 à 15 µm.

29. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que la couche de protection en métal a une résistivité de surface inférieure à 1 Ω/cm^2.

30. Matériau multicouche obtenu selon l'une des revendications 1 à 29, comprenant au moins une couche de lithium vif et une couche de protection adhérant l'une à l'autre, caractérisé en ce que la couche de lithium est une couche de lithium vif qui porte sur au moins l'une de ses surfaces une couche de passivation continue ou discontinue ayant une épaisseur moyenne inférieure à 50 Å, et en ce ladite au moins une couche de protection est constituée par un matériau qui a une conductivité ionique.

31. Matériau multicouche selon la revendication 30, caractérisé en ce que les deux surfaces de la couche de lithium vif portent une couche de protection à conductivité ionique.

32. Matériau multicouche selon la revendication 30, caractérisé en ce que l'une des surfaces de la couche de lithium vif est adhérente à une couche de protection constituée par un matériau à conduction ionique et l'autre surface de la couche de lithium vif est adhérente à une couche de protection constituée par un matériau à conduction électronique.

33. Matériau multicouche selon la revendication 30, caractérisé en ce que l'adhésivité entre la couche de lithium et une couche de protection, mesurée selon la méthode ASTM n° D3359, est supérieure à 4, sur une échelle de 1 à 5.

34. Générateur électrochimique comprenant au moins une cathode, un électrolyte et au moins un anode, caractérisé en ce que l'anode est constituée par un matériau multicouche selon l'une des revendications 30 à 33

35. Générateur selon la revendication 34, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un ensemble constitué par les éléments suivants, dans l'ordre indiqué :

- un collecteur ;
- un matériau de cathode ;
- un électrolyte polymère, ou un séparateur imprégné par un électrolyte gel ou un séparateur imprégéné par un électrolyte liquide ;
- un matériau multicouche ;

ledit matériau multicouche étant constitué par une couche de lithium vif entre une couche protectrice en métal et une couche protectrice non métallique, constituée par un matériau choisi parmi les céramiques de type LIPON, les verres ioniques, les polymères conducteurs, les polymères chargés en céramique, et les polymères rendus conducteurs par addition d'une solution d'un composé ionique dans un solvant liquide, la couche protectrice non métallique étant en contact avec l'électrolyte.

36. Générateur selon la revendication 34, caractérisé en ce qu'il est constitué par au moins un ensemble constitué par les éléments suivants, dans l'ordre indiqué :

- un collecteur ;
- un matériau de cathode ;
- un électrolyte polymère ;
- un matériau multicouche ;
- un électrolyte ;

- une cathode ;
- un collecteur ;

ledit matériau multicouche étant constitué par une couche de lithium entre deux couches de protection, chacune constituée indépendamment de l'autre par un matériau choisi parmi les LIPON, les verres ioniques, les polymères conducteurs et les polymères chargés en céramique, et les polymères rendus conducteurs par addition d'une solution d'un composé ionique dans un solvant liquide.

37. Générateur selon l'une des revendications 34 à 36, caractérisé en ce que l'électrolyte est un électrolyte polymère, un séparateur imprégné par un électrolyte gel, ou un séparateur imprégéné par un électrolyte liquide.

38. Générateur selon l'une des revendications 34 à 37, caractérisé en ce que la cathode est constituée par un matériau qui comprend une matière active de cathode, et/ou un conducteur électronique et/ou un polymère, et/un sel de lithium et/ou un liant.

39. Générateur selon la revendication 38, caractérisé en ce que la matière active de la cathode est choisi parmi LiV_3O_8, V_2O_5, $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiMn_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, et leurs mélanges.

40. Générateur selon la revendication 38, caractérisé en ce que le polymère est un polyéther.

41. Générateur selon la revendication 38 dans lequel le conducteur électronique est constitué par du carbone de Ketjen, un carbone de Shawinigan, un graphite, des fibres de carbone, des fibres de carbone vapo-déposées) et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

42. Générateur selon la revendication 38, caractérisé en ce que le sel de lithium est choisi parmi le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le dicyanotriazole de lithium. (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthanesulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), $LiPF_6$, $LiBF_4$, LiBOB, et leurs mélanges.

43. Générateur selon l'une quelconque des revendications 38, dans lequel la cathode a un collecteur en aluminium éventuellement revêtu de carbone.

44. Générateur selon la revendication 34, dans lequel l'anode est un matériau multicouche qui a une couche de protection métallique, constitué par Ni ou Cu, cette couche de protection formant le collecteur de l'anode.

45. Générateur selon la revendication 34, caractérisé en ce que le liant est choisi dans le groupe constitué par le PVDF, PTFE, et les liants solubles dans l'eau (WSB).

46. Générateur selon la revendication 34, caractérisé en ce que le film de lithium du multicouche est en contact avec un support en nickel ou en cuivre qui sert de collecteur de courant.

47. Générateur selon la revendication 34, caractérisé en ce que un électrolyte liquide ou gel imprègne un séparateur constitué par un polypropylène (PP) ou un copolymère séquencé de propylène et d'éthylène (PP-PE-PP).

48. Générateur selon la revendication 34, caractérisé en ce que solvant est un solvant liquide aprotique polaire choisi parmi le carbonate d'éthyle (EC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de méthyle et d'éthyle (EMC), le carbonate de diéthyle (DEC), la γ-butyrolactone (γBL), le carbonate de vinyle (VC) et parmi les sels fondus ayant une SP inférieure à 50 Å, et leurs mélanges.

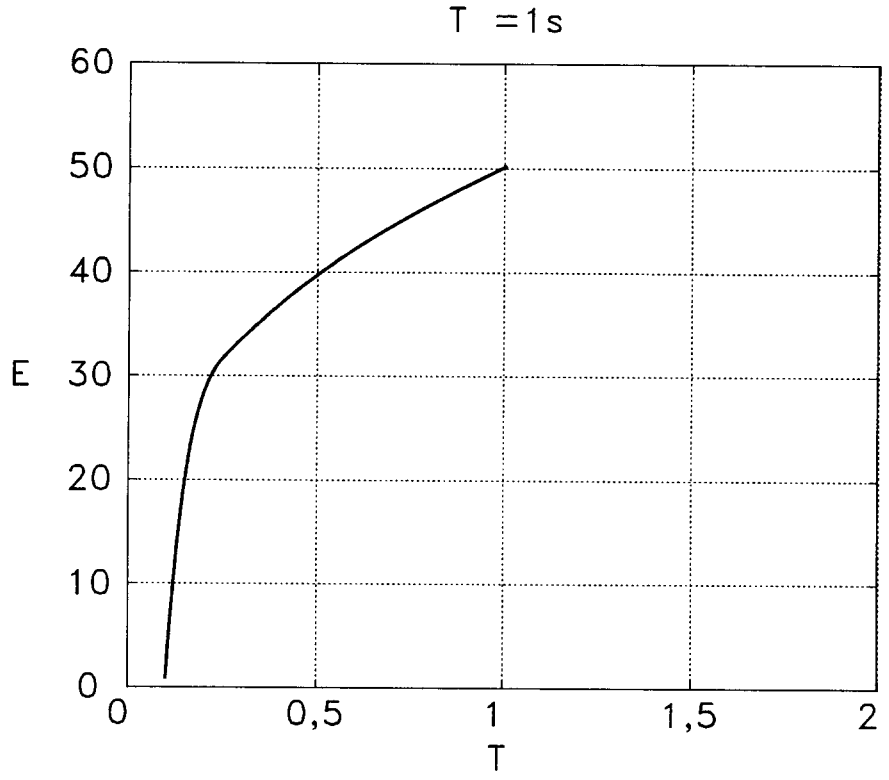

T =1s
60
50
40
E 30
20
10
0
0
0,5
1
1,5
2
T

FIG. 1A

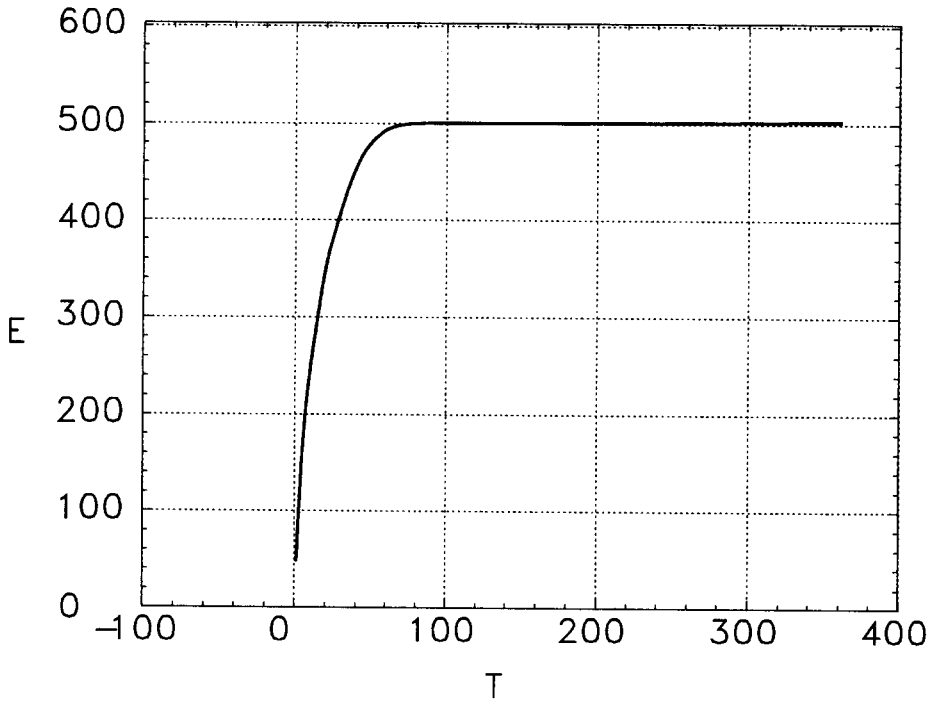

600
500
400
E 300
200
100
0
-100
0
100
200
300
400
T

FIG. 1B

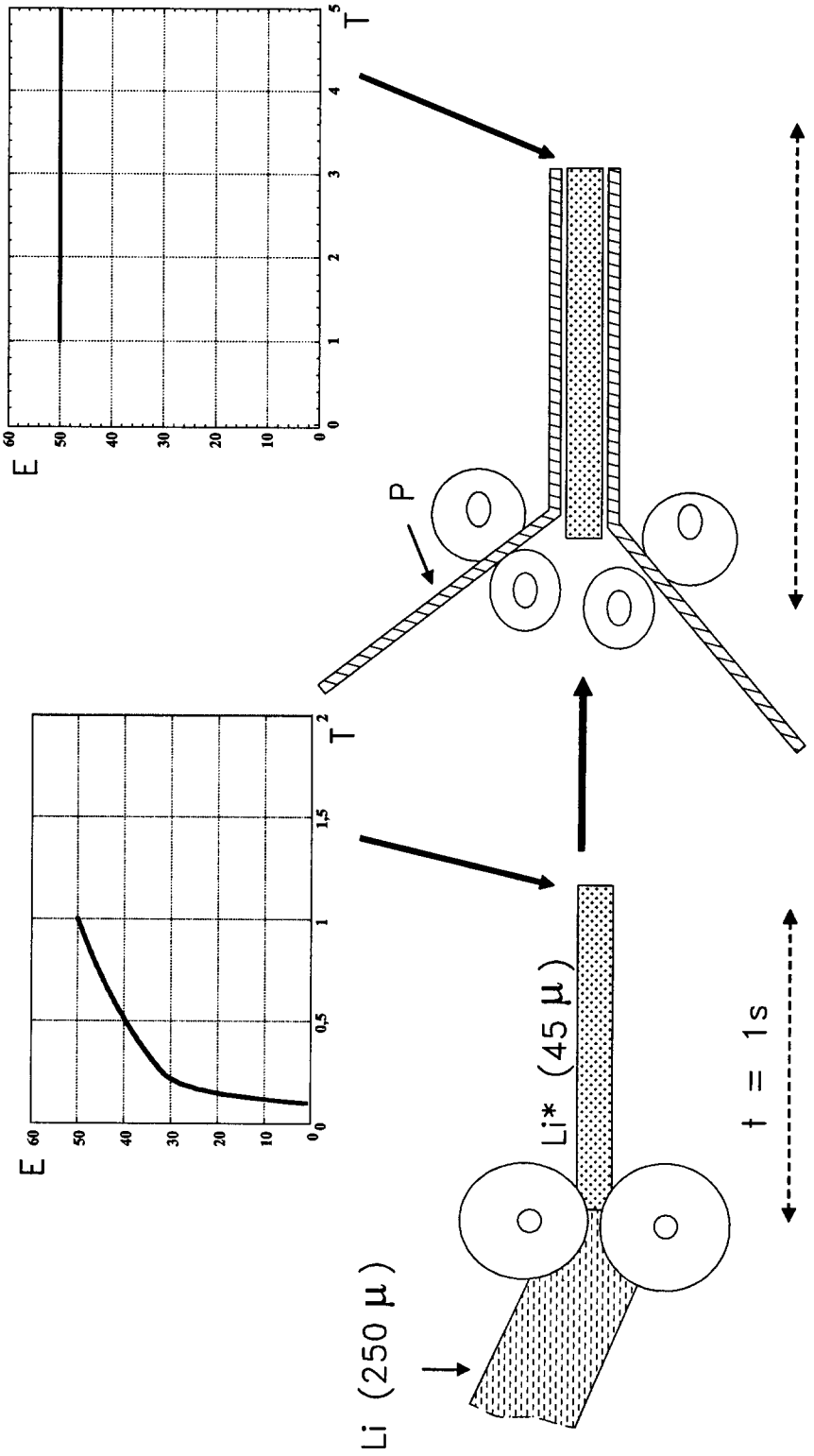


FIG. 2