

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH 721 452 A2**

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

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

(51) Int. Cl.: **H01M 4/38** (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/05 (2010.01)

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 001455/2023

(22) Date de dépôt: 21.12.2023

(43) Demande publiée: 30.06.2025

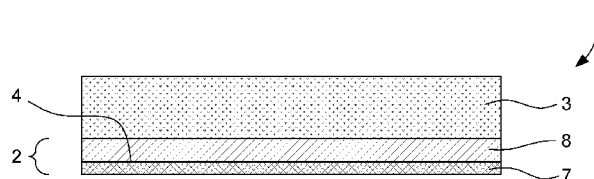
(71) Requéérant:
Belenos Clean Power Holding AG, Seevorstadt 6
2502 Biel/Bienne (CH)

(72) Inventeur(s):
Aleš Stefancic, 4313 Möhlin (CH)
José-Antonio Gonzalez, 1007 Lausanne (CH)
Andrea Ingenito, 2000 Neuchâtel (CH)
Chengyin Fu, 2000 Neuchâtel (CH)
Nicolas Rospars, 1007 Lausanne (CH)
Mohammed Srout, 2000 Neuchâtel (CH)

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

(54) **ANODE AU LITHIUM MÉTALLIQUE COMPRENANT UNE COUCHE DE PROTECTION**

(57) La présente invention concerne une anode au lithium métallique (1) pour une pile, comprenant un substrat actif d'anode (2) comprenant un collecteur de courant d'anode (7) et une couche (8) constituée sensiblement de lithium métallique prévue sur une surface (4) du collecteur de courant d'anode (7), et une première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) prévue sur la couche (8) constituée sensiblement de lithium métallique, caractérisée en ce que la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) comprend de l'iodure de lithium LiI et du fluorure de lithium LiF. La présente invention concerne en outre un procédé de production d'une telle anode au lithium métallique.



Description

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne une anode au lithium métallique pour une pile lithium-ion, l'anode comprenant une couche de protection. L'invention concerne en outre des piles lithium-ion comprenant une telle anode au lithium métallique et des procédés de production de celle-ci

Contexte

[0002] Les piles rechargeables ont connu un succès commercial remarquable au cours des dernières décennies, car elles constituent la source d'énergie la plus utilisée et la plus fiable pour les dispositifs portables, les véhicules électriques et les stations de stockage d'énergie. En particulier, les piles Li-ion ont pris le dessus sur les autres systèmes de piles sur le marché grâce à leur grande densité d'énergie et à leur exceptionnelle stabilité de cycle.

[0003] Les anodes comprenant du lithium métallique sont des anodes bien connues pour les piles lithium-ion en raison de la grande capacité théorique (3860 mAh/g) du lithium. Néanmoins, la grande réactivité (électro)chimique et la forte tendance à former des dendrites de lithium freinent leur application à grande échelle. Des dendrites se développent sur la surface de l'anode et posent un risque de sécurité en provoquant potentiellement des courts-circuits et des pannes de piles.

[0004] Les dendrites et le lithium mort (c'est-à-dire un lithium qui est devenu inactif et ne participe plus au cyclage électrochimique) sont le fruit de l'irrégularité du placage et du dépouillage du lithium pendant des cycles de charge et de décharge, ce qui peut être dû à diverses raisons, par exemple une contrainte mécanique, une énergie de surface, des défauts structuraux et des réactions (électro)chimiques. Pour réduire le risque de formation de dendrites et d'accumulation de lithium mort, et pour renforcer la sécurité et la durée de vie des piles, plusieurs solutions ont été étudiées, notamment l'introduction d'électrolytes à l'état solide, un hôte artificiel de lithium métallique, l'ajout d'additifs à l'électrolyte, et des couches de passivation organiques/inorganiques pour des piles à base d'électrolyte liquide.

[0005] En particulier, des couches de passivation de lithium-ion conductrices, c'est-à-dire des couches de protection, par exemple des revêtements artificiels d'interface d'électrolyte solide (SEI), ont suscité un grand intérêt. Bien qu'une SEI naturelle se forme généralement sur l'anode, elle s'avère souvent être insuffisante pour empêcher le développement de dendrites. Des couches artificielles de SEI (a-SEI) servent de barrières pour empêcher le développement de dendrites et assurer une surface plus stable pour le dépôt de lithium.

[0006] US2018/0294476 divulgue une pile au lithium secondaire comprenant, en tant qu'anode, une feuille ou un revêtement de lithium ou d'alliage de lithium sur un collecteur de courant, et une couche mince de 1 nm à 10 µm d'un polymère de grande élasticité à poids moléculaire très élevé (UHMW) présentant une conductivité des ions de lithium d'au moins 10^{-6} S/cm et un poids moléculaire entre $0,5 \times 10^6$ et 9×10^6 g/mole.

[0007] Un inconvénient du polymère UHMW susmentionné en tant que couche de protection est qu'il n'est pas chimiquement stable dans tous les types d'électrolyte liquide, en particulier dans certains solvants organiques utilisés dans des électrolytes liquides, et qu'il est susceptible de gonfler. Un autre inconvénient est que les propriétés répulsives du polymère UHMW pour le solvant dans l'électrolyte engendrent une conductivité ionique instable et variable des ions de lithium dans l'électrolyte.

Résumé de l'invention

[0008] Un objectif de la présente invention consiste à surmonter un ou plusieurs des inconvénients susmentionnés. Un objectif de la présente invention consiste à proposer une anode au lithium métallique présentant d'excellentes performances électrochimiques. Un autre objectif consiste à proposer une anode au lithium métallique présentant une durée de vie améliorée, lorsqu'elle est utilisée dans une pile, par comparaison aux anodes au lithium métallique de l'art. Un autre objectif consiste à proposer une anode au lithium métallique qui, lorsqu'elle est utilisée dans une pile, est moins sujette à la formation de dendrites et/ou à l'accumulation de lithium mort, offrant ainsi d'excellentes performances dans des piles secondaires. Un autre objectif consiste à proposer une anode au lithium métallique qui est chimiquement et électrochimiquement stable.

[0009] Un autre objectif de la présente invention consiste à proposer une pile lithium-ion qui présente une durée de vie améliorée, et qui peut résister à un grand nombre de cycles de charge/décharge.

[0010] Un premier aspect de la présente divulgation concerne une anode au lithium métallique pour une pile selon les revendications annexées. L'anode au lithium métallique comprend un substrat actif d'anode et une première couche de protection d'anode au lithium métallique prévue sur une surface du substrat actif d'anode.

[0011] Le substrat actif d'anode comprend un collecteur de courant d'anode et une couche constituée sensiblement de lithium métallique prévue sur une surface du collecteur de courant d'anode.

[0012] La formulation „constituée sensiblement de lithium métallique“ signifie dans la présente divulgation que la couche comprend au moins 50 %, de préférence au moins 75 %, de manière davantage préférée au moins 95 % de lithium métallique. En d'autres termes, la couche comprend au plus 50 %, de préférence au plus 25 %, de manière davantage

préférée au plus 5 % de composants, comme de l'indium, du magnésium, de l'aluminium, du zinc, de l'argent, de l'étain, du silicium, de l'antimoine, du bismuth, de l'or, du sodium, du cuivre ainsi que des carbonates, des oxydes et des hydroxydes.

[0013] Avantageusement, la première couche de protection d'anode au lithium métallique est prévue sur la couche constituée sensiblement de lithium métallique du substrat actif d'anode

[0014] La première couche de protection d'anode au lithium métallique comprend ou est constituée sensiblement d'iodure de lithium (LiI) et de fluorure de lithium (LiF).

[0015] Avantageusement, le rapport en poids du fluorure sur l'iodure dans la première couche de protection d'anode au lithium métallique est entre 10:90 et 90:10, de préférence entre 30:70 et 70:30.

[0016] Avantageusement, la première couche de protection d'anode au lithium métallique présente une épaisseur entre 50 nm et 1000 nm, de préférence entre 75 nm et 750 nm, de manière davantage préférée entre 100 nm et 500 nm, par exemple entre 150 nm et 300 nm, par exemple 200 nm.

[0017] Avantageusement, l'anode au lithium métallique comprend une matrice Avantageusement, la matrice comprend ou est constituée sensiblement de LiF. Avantageusement, au moins une partie (par exemple au moins 50 %, de préférence au moins 75 %, de manière davantage préférée au moins 90 %), et de préférence l'intégralité, du LiI est dispersée, c'est-à-dire intégrée, dans la matrice

[0018] Avantageusement, la matrice comprenant ou constituée sensiblement de LiF est poreuse, c'est-à-dire une matrice poreuse. Avantageusement, au moins une partie, et de préférence l'intégralité, du LiI est présente dans les pores de la matrice poreuse. Le terme „présente dans les pores“ désigne la présence au niveau de la surface de paroi des pores et/ou le remplissage au moins partiel des pores.

[0019] Avantageusement, la matrice comprend des grains (c'est-à-dire des particules) Avantageusement, les grains (particules) comprennent ou sont constitués sensiblement de LiF. Avantageusement, les grains présentent un diamètre moyen entre 10 nm et 500 nm, de préférence entre 30 nm et 200 nm, de manière davantage préférée entre 40 nm et 150 nm, par exemple entre 50 nm et 125 nm, tel que mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM).

[0020] Avantageusement, lorsque la matrice comprend des grains comprenant ou constitués sensiblement de LiF, du LiI est au moins partiellement présent (c'est-à-dire au moins une partie du LiI est présente) sur une partie de la surface des grains

[0021] Lorsque la matrice est poreuse et comprend des grains, du LiI est avantageusement présent sur une partie de la surface des grains et/ou remplit au moins partiellement les pores entre les grains, c'est-à-dire les pores de la matrice poreuse

[0022] L'anode au lithium métallique peut comprendre une autre couche de protection d'anode au lithium métallique. Avantageusement, l'autre couche de protection d'anode au lithium métallique (facultative) comprend ou est constituée sensiblement de LiI et/ou de LiF.

[0023] Avantageusement, une telle autre couche de protection d'anode au lithium métallique est prévue sur la première couche de protection d'anode au lithium métallique En variante ou en complément, toujours avantageusement, une telle autre couche de protection d'anode au lithium métallique est prévue entre la première couche de protection d'anode au lithium métallique et le substrat actif d'anode, en particulier la couche constituée sensiblement de lithium métallique du substrat actif d'anode

[0024] Un deuxième aspect de la présente divulgation concerne une pile lithium-ion selon les revendications annexées. Avantageusement, la pile lithium-ion comprend l'anode du premier aspect de l'invention. Avantageusement, la pile est une pile secondaire.

[0025] Un troisième aspect de la présente divulgation concerne un procédé de production d'une anode au lithium métallique selon les revendications annexées. Avantageusement, l'anode au lithium métallique est une anode pour une pile.

[0026] Avantageusement, l'anode au lithium métallique est selon le premier aspect de l'invention. En d'autres termes, l'anode au lithium métallique comprend avantageusement un substrat actif d'anode et une première couche de protection d'anode au lithium métallique, dans laquelle le substrat actif d'anode et la première couche de protection d'anode au lithium métallique sont tels que définis ci-avant, c'est-à-dire que la première couche de protection d'anode au lithium métallique comprend du LiI et du LiF et est prévue sur la surface de la couche constituée sensiblement de lithium métallique du substrat actif d'anode

[0027] Le procédé comprend le dépôt d'une première couche de protection d'anode au lithium métallique sur une couche d'un substrat actif d'anode, la couche étant constituée sensiblement de lithium métallique. La première couche de protection d'anode au lithium métallique est déposée par évaporation thermique simultanée d'une première composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de LiF et d'une deuxième composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de LiI

[0028] Avantageusement, le rapport de taux de dépôt de la première composition de revêtement sur la deuxième composition de revêtement est entre 1:10 et 20:1, de préférence entre 1:5 et 10:1, de manière davantage préférée entre 1:2 et 8:1, par exemple entre 1:1 et 5:1

[0029] Le terme „taux de dépôt“ d'une composition de revêtement signifie, dans la présente invention, la vitesse à laquelle une substance ou un composé évaporé, comme du LiF ou du Lil, se condense sur le substrat à revêtir, par exemple un substrat actif d'anode. Dans le cadre de la présente invention, le taux de dépôt est l'épaisseur en angström déposée en 1 seconde.

[0030] Il s'ensuit que le rapport de taux de dépôt de deux substances (par exemple des compositions de revêtement) est le rapport du taux de dépôt d'une substance sur le taux de dépôt de l'autre substance. En d'autres termes, un rapport de taux de dépôt de 5:1 signifie que l'épaisseur déposée en 1 seconde est 5 fois plus grande pour la première substance que pour la deuxième substance

[0031] Avantageusement, la première composition de revêtement présente une température entre 600 °C et 800 °C, de préférence entre 650 °C et 750 °C pendant l'évaporation thermique simultanée.

[0032] Avantageusement, la deuxième composition de revêtement présente une température entre 150 °C et 300 °C, de préférence entre 200 °C et 250 °C pendant l'évaporation thermique simultanée.

[0033] Avantageusement, le substrat actif d'anode présente une température entre 10 °C et 30 °C, de préférence entre 15 °C et 25 °C, de manière davantage préférée une température ambiante, par exemple 20 °C, pendant l'évaporation thermique simultanée

[0034] Avantageusement, le substrat actif d'anode est prévu par le dépôt d'une couche constituée sensiblement de lithium métallique sur une surface d'un collecteur de courant d'anode au moyen de techniques connues dans l'art, en particulier au moyen d'un ou plusieurs parmi un dépôt par laser pulsé, un dépôt en phase vapeur et une pulvérisation à radiofréquences (RF).

[0035] Facultativement, le procédé comprend en outre le dépôt d'une autre couche de protection d'anode au lithium métallique. Avantageusement, l'autre couche de protection d'anode au lithium métallique est déposée par évaporation thermique d'une troisième composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de Lil ou de LiF. Facultativement, l'évaporation thermique est réalisée simultanément avec une évaporation thermique d'une quatrième composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de LiF ou de Lil.

[0036] En d'autres termes, lorsque le dépôt de l'autre couche de protection d'anode au lithium métallique est réalisé par évaporation thermique de seulement une troisième composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de Lil ou de LiF, l'autre couche de protection d'anode au lithium métallique qui est obtenue comprend ou est constituée sensiblement de Lil ou de LiF. En variante, lorsque le dépôt de l'autre couche de protection d'anode au lithium métallique est réalisé par évaporation thermique simultanée d'une troisième composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de Lil ou de LiF et d'une quatrième composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de LiF ou de Lil, l'autre couche de protection d'anode au lithium métallique qui est obtenue comprend ou est constituée sensiblement de Lil et de LiF.

[0037] Avantageusement, l'autre couche de protection d'anode au lithium métallique facultative est déposée avant le dépôt de la première couche de protection d'anode au lithium métallique. En variante ou en complément, toujours avantageusement, l'autre couche de protection d'anode au lithium métallique facultative est déposée après le dépôt de la première couche de protection d'anode au lithium métallique.

[0038] Avantageusement, lorsque la troisième composition de revêtement facultative et/ou la quatrième composition de revêtement facultative comprennent ou sont constituées sensiblement de Lil, la composition de revêtement respective présente une température entre 250 °C et 400 °C, de préférence entre 275 °C et 375 °C, de manière davantage préférée entre 300 °C et 350 °C pendant l'évaporation thermique respective de celles-ci.

[0039] Avantageusement, lorsque la troisième composition de revêtement facultative et/ou la quatrième composition de revêtement facultative comprennent ou sont constituées sensiblement de LiF, la composition de revêtement respective présente une température entre 500 °C et 900 °C, de préférence entre 600 °C et 850 °C, de manière davantage préférée entre 700 °C et 800 °C pendant l'évaporation thermique respective de celles-ci

[0040] Avantageusement, le substrat actif d'anode présente une température entre 10 °C et 30 °C, de préférence entre 15 °C et 25 °C, de manière davantage préférée une température ambiante, par exemple 20 °C, pendant l'évaporation thermique de la troisième composition de revêtement facultative et/ou de la quatrième composition de revêtement facultative

[0041] Un avantage d'une couche de protection d'anode au lithium métallique comprenant du Lil et du LiF est une plus grande homogénéité de dépouillage de lithium et de placage de lithium, engendrant, en utilisation, des cellules de pile présentant une durée de vie améliorée

[0042] Un avantage du LiF étant présent en tant que microstructure comprenant des grains présentant un diamètre moyen entre 10 nm et 150 nm est que la conductivité des ions de lithium de la couche de protection est supérieure à la conductivité des ions de lithium de LiF seuls, ce qui contribue à une anode plus fonctionnelle, c'est-à-dire une anode plus performante que l'anode au lithium métallique de l'art.

Description des figures

[0043] Des aspects de l'invention vont être décrits en détail ci-après en référence aux dessins annexés, sur lesquels des numéros de référence identiques illustrent des caractéristiques identiques, et sur lesquels:

- les figures 1 à 4 représentent schématiquement des anodes au lithium métallique selon l'invention;
- les figures 5 à 8 représentent des images par microscopie électronique à balayage (SEM) de la surface de quatre anodes de l'invention;
- les figures 9A, 9B et 9C représentent des images SEM de la surface de trois anodes de l'invention après immersion dans un solvant organique;
- les figures 10A, 10B et 10C représentent la répartition de tailles de particules de trois anodes de l'invention après immersion dans un solvant organique;
- la figure 11 représente la capacité de décharge spécifique en fonction du nombre de cycles de charge/décharge pour trois cellules de poche de référence et une cellule de poche de l'invention; et
- la figure 12 représente la capacité de décharge spécifique en fonction du nombre de cycles de charge/décharge pour une cellule de poche de référence et six cellules de poche de l'invention.

Description détaillée de l'invention

[0044] La figure 1 représente une illustration schématique d'une anode au lithium métallique 1 de l'invention. L'anode 1 comprend un substrat actif d'anode 2. Le substrat actif d'anode 2 comprend un collecteur de courant d'anode 7 et une couche 8 constituée sensiblement de lithium métallique prévue sur une surface 4 du collecteur de courant d'anode 7

[0045] Le collecteur de courant d'anode 7 peut être n'importe quel collecteur de courant d'anode connu dans l'art, en particulier pour des piles lithium-ion. La couche 8 constituée sensiblement de lithium métallique peut être prévue, par exemple déposée, sur le collecteur de courant d'anode 7 par n'importe quelle technologie dans l'art, de préférence par dépôt par laser pulsé, dépôt en phase vapeur ou pulvérisation RF.

[0046] L'anode 1 comprend en outre une première couche de protection d'anode au lithium métallique 3, qui est prévue sur le (sur une surface du) substrat actif d'anode 2, en particulier sur (une surface de) la couche 8 constituée sensiblement de lithium métallique à l'opposé de la surface 4 de celle-ci adjacente au, ou en contact avec le, collecteur de courant d'anode 7

[0047] La première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 comprend ou est constituée sensiblement d'iodure de lithium (LiI) et de fluorure de lithium (LiF).

[0048] Il est connu que le LiI et le LiF présentent une conductivité différente des ions de lithium, respectivement environ 10^{-7} S/cm et environ 10^{-9} S/cm. Néanmoins, les inventeurs ont découvert de manière inattendue que la conductivité des ions de lithium de la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 est supérieure à la plus basse conductivité des ions de lithium, c'est-à-dire du LiF (environ 10^{-9} S/cm), au contraire de ce qui était attendu.

[0049] Par conséquent, comme les inventeurs l'ont découvert, la densité de courant sur l'anode est plus homogène que pour des anodes sans une telle couche de protection, ou avec un autre type de couche de protection. Une densité de courant plus homogène engendre un placage de lithium homogène, et une anode qui peut résister à plus de cycles de placage/dépouillage de lithium. Par conséquent, des piles comprenant cette anode peuvent résister à un plus grand nombre de cycles de charge/décharge, ce qui leur confère une durée de vie améliorée.

[0050] Un phénomène connu dans des piles lithium-ion est l'accumulation de lithium mort sur la surface de l'anode. Ce lithium mort est du lithium qui est perdu des électrodes (initialement de l'anode et, après un cyclage plus long, également de la cathode), engendrant une quantité inférieure de lithium qui est disponible pour le placage et le dépouillage, c'est-à-dire pour la charge et la décharge de la pile. Cela réduit le nombre de cycles de charge/décharge auxquels la cellule de pile peut résister, et ainsi la durée de vie de la pile.

[0051] Les inventeurs ont découvert de manière inattendue que, lorsque la couche de protection comprend du LiI et du LiF, du LiI se lixivie de la couche de protection et se dissout dans l'électrolyte. On pense que cette lixiviation et cette dissolution se produisent parce que la solubilité du LiI est supérieure à la solubilité du LiF dans des solvants organiques, en particulier dans des solvants organiques généralement utilisés dans des électrolytes liquides de piles lithium-ion (par exemple des éthers). Par conséquent, le LiI dissout peut reconstituer le lithium perdu dans la cathode. On a constaté qu'un couple redox de triiodure/iodure (I^3/I^-) est formé sur le côté cathode, ce qui permet d'atténuer la récupération de lithium mort. Le lithium mort accumulé sur le côté anode pendant le cyclage est converti en LiI soluble, qui est diffusé dans la cathode. Du I^3 est régénéré sur le côté cathode pendant que la cathode revient dans son état lithié, ce qui permet de reconstituer des ions de lithium à partir du lithium mort.

[0052] Cette lixiviation et cette dissolution (du Lil) sont en particulier constatées lorsque l'anode au lithium métallique comprend une matrice comprenant ou constituée sensiblement de LiF, et dans laquelle du Lil est dispersé (c'est-à-dire intégré ou présent) dans la matrice

[0053] En particulier, lorsque la matrice comprend ou est constituée sensiblement de grains comprenant ou constitués sensiblement de LiF, et du Lil est au moins partiellement présent sur la surface des grains, il se déroule une lixiviation substantielle et une dissolution substantielle de Lil. Cela engendre un fonctionnement encore meilleur de la pile. En d'autres termes, sans souhaiter se limiter à une quelconque théorie, il existe une synergie entre la structure ou la morphologie de la première couche de protection d'anode au lithium métallique, et la dissolution de Lil dans l'électrolyte, ce qui engendre une pile lithium-ion supérieure.

[0054] Avantageusement, lorsque la matrice comprend des grains comprenant ou constitués sensiblement de LiF, les grains présentent un diamètre moyen d'au moins 1 nm, de préférence d'au moins 5 nm, de manière davantage préférée d'au moins 10 nm, tel que mesuré par SEM. Avantageusement, les grains présentent un diamètre moyen d'au plus 750 nm, de préférence d'au plus 500 nm, de manière davantage préférée d'au plus 250 nm, tel que mesuré par SEM.

[0055] Avantageusement, le rapport en poids du fluorure sur l'iodure (rapport en poids F:I) dans la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 est entre 10:90 et 90:10, de préférence entre 20:80 et 80:20, de manière davantage préférée entre 30:70 et 70:30, idéalement entre 40:60 et 60:40, par exemple entre 45:55 et 55:45, par exemple 50:50

[0056] La figure 2 représente une deuxième anode 10 de la présente invention. La différence entre l'anode 10 de la figure 2 et l'anode 1 de la figure 1 est que l'anode 10 de la figure 2 comprend en outre une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 6. La deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 6 est présente entre la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 et le substrat actif d'anode 2, en particulier la couche 8 constituée sensiblement de lithium métallique du substrat actif d'anode 2.

[0057] La deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 6 comprend ou est constituée sensiblement de Lil et/ou de LiF.

[0058] Lorsque la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 6 comprend ou est constituée sensiblement de Lil et de LiF, la couche est avantageusement telle que définie ci-avant pour la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3. Par exemple, la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 6 peut comprendre ou être constituée sensiblement de Lil et de LiF, dans laquelle le rapport en poids du fluorure sur l'iodure est différent du rapport en poids F:I de la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3.

[0059] Lorsque la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 6 comprend ou est constituée sensiblement de Lil, c'est-à-dire sans LiF, la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 6 présente avantageusement une épaisseur entre 5 nm et 800 nm, de préférence entre 50 nm et 700 nm, de manière davantage préférée entre 100 nm et 500 nm.

[0060] Lorsque la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 6 comprend ou est constituée sensiblement de LiF, c'est-à-dire sans Lil, la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 6 présente avantageusement une épaisseur entre 50 nm et 200 nm, de préférence entre 75 nm et 175 nm, de manière davantage préférée entre 100 nm et 150 nm

[0061] Avantageusement, l'épaisseur totale des couches de protection d'anode au lithium métallique 3, 6, c'est-à-dire la somme de l'épaisseur de la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 et de l'épaisseur de la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 6, est entre 5 nm et 2,5 μm , de préférence entre 10 nm et 2 μm , de manière davantage préférée entre 50 nm et 1,5 μm .

[0062] La figure 3 représente une troisième anode 11 de la présente invention. La différence entre l'anode 11 de la figure 3 et l'anode 1 de la figure 1 est que l'anode 11 de la figure 3 comprend en outre une troisième couche de protection d'anode au lithium métallique 5. La troisième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 est présente sur la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3

[0063] La troisième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 comprend ou est constituée sensiblement de Lil et/ou de LiF.

[0064] Avantageusement, la troisième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 est telle que définie ci-avant pour la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 6, dans laquelle la différence est la position de la couche de protection d'anode au lithium métallique dans l'anode.

[0065] La figure 4 représente une autre anode 12 de la présente invention. L'anode 12 de la figure 4 comprend à la fois la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 6 de l'anode 10 de la figure 2 et la troisième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 de l'anode 11 de la figure 3

[0066] Avantageusement, l'épaisseur totale des couches de protection d'anode au lithium métallique 3, 5, 6, c'est-à-dire la somme des épaisseurs de la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3, de la deuxième couche

de protection d'anode au lithium métallique 6 et de la troisième couche de protection d'anode au lithium métallique 5, est entre 5 nm et 2,5 μm , de préférence entre 10 nm et 2 μm , de manière davantage préférée entre 50 nm et 1,5 μm .

[0067] La présente invention concerne en outre des piles, en particulier des piles lithium-ion, comprenant les anodes inventives. Avantageusement, la pile (lithium-ion) est une pile (lithium-ion) secondaire.

[0068] La pile comprend en outre une cathode. La cathode peut être n'importe quelle cathode connue dans l'art. Avantageusement, la cathode comprend un collecteur de courant de cathode, qui peut être n'importe quel collecteur de courant de cathode connu dans l'art, et un matériau actif de cathode. Des exemples non limitatifs de matériaux actifs de cathode incluent des vanadates, par exemple $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, NMC et LiFePO_4 (LFP).

[0069] La pile comprend en outre un électrolyte. L'électrolyte peut être un électrolyte liquide ou un électrolyte solide. L'électrolyte peut être n'importe quel électrolyte connu dans l'art, comme l'électrolyte liquide comprenant du lithium Bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) dans du diméthoxyéthane (DME), par exemple un électrolyte 2 M LiFSI dans du DME.

[0070] La pile peut comprendre en outre un séparateur, en particulier lorsque l'électrolyte est un électrolyte liquide. Le séparateur peut être n'importe quel séparateur connu dans l'art.

[0071] La présente invention concerne en outre des procédés de production des anodes décrites ci-avant. Les procédés comprennent une opération de fourniture d'un substrat actif d'anode, facultativement une opération de dépôt d'une troisième couche de protection d'anode au lithium métallique, une opération de dépôt d'une première couche de protection d'anode au lithium métallique, et facultativement une opération de dépôt d'une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique. Les première, deuxième et troisième couches de protection d'anode au lithium métallique sont avantageusement telles que définies ci-avant.

[0072] Tout d'abord, un substrat actif d'anode est fourni, dans lequel le substrat actif d'anode est tel que défini ci-avant, par exemple et en particulier comprenant un collecteur de courant d'anode et une couche constituée sensiblement de lithium métallique.

[0073] La première couche de protection d'anode au lithium métallique est déposée sur le substrat actif d'anode ou sur la troisième couche de protection d'anode au lithium métallique facultative simultanément par évaporation thermique d'une première composition de revêtement et évaporation thermique d'une deuxième composition de revêtement. La première composition de revêtement comprend ou est constituée sensiblement de LiF. La deuxième composition de revêtement comprend ou est constituée sensiblement de LiI.

[0074] Avantageusement, l'évaporation thermique simultanée est réalisée sous vide. A cet effet, le substrat actif d'anode à traiter est placé dans une chambre de réaction, qui est ensuite mise à une pression au-dessous de la pression atmosphérique. Avantageusement, l'évaporation thermique est réalisée en ultravide, c'est-à-dire à une pression de fonctionnement à l'intérieur de la chambre de réaction d'au plus 10^{-6} mbar.

[0075] Avantageusement, l'étape d'évaporation thermique simultanée est réalisée après la fourniture du substrat actif d'anode sans exposer le substrat actif d'anode à l'atmosphère ambiante, par exemple en maintenant un vide. Cela évite l'exposition du lithium à des composés comme l'oxygène et le dioxyde de carbone, et évite la formation d'une couche native d'impuretés, y compris un ou plusieurs parmi des carbonates, des oxydes, des hydroxydes et des nitrures sur la couche constituée sensiblement de lithium métallique.

[0076] Avantageusement, le substrat actif d'anode est à une température ambiante pendant l'évaporation thermique simultanée.

[0077] L'évaporation thermique simultanée des première et deuxième compositions de revêtement comprend le chauffage de la première composition de revêtement à une première température pour évaporer le LiF, et le chauffage de la deuxième composition de revêtement à une deuxième température pour évaporer le LiI. Avantageusement, les compositions de revêtement sont chauffées de manière continue pendant l'évaporation thermique de manière à poursuivre l'évaporation du LiF et du LiI. Le LiF et le LiI évaporés se condensent ensuite sur le substrat actif d'anode, ce qui permet de former la première couche de protection d'anode au lithium métallique. La première couche de protection d'anode au lithium métallique ainsi comprend ou est constituée sensiblement de LiF et de LiI.

[0078] Avantageusement, la première composition de revêtement présente une température entre 600 °C et 800 °C, de préférence entre 650 °C et 750 °C, pendant l'évaporation thermique simultanée.

[0079] Avantageusement, la deuxième composition de revêtement présente une température entre 150 °C et 300 °C, de préférence entre 200 °C et 250 °C, pendant l'évaporation thermique simultanée.

[0080] Avantageusement, le rapport de taux de dépôt de la première composition de revêtement sur la deuxième composition de revêtement est entre 1.10 et 20.1, de préférence entre 1.2 et 8.1.

[0081] Le terme „taux de dépôt“ est utilisé pour l'épaisseur d'une composition de revêtement déposée par seconde sur le substrat sur lequel la composition de revêtement doit être déposée, par exemple le substrat actif d'anode 2 (unité angström/s). Le terme „rapport de taux de dépôt“ est utilisé pour le rapport du taux de dépôt de la première composition de revêtement sur le taux de dépôt de la deuxième composition de revêtement.

[0082] Le taux de dépôt d'une composition de revêtement dépend de la température de celle-ci et de la température d'évaporation ou de sublimation du LiI et/ou du LiF qu'elle comprend. Il faut bien comprendre qu'une température supérieure engendre un taux de dépôt supérieur. Par conséquent, les températures des première et deuxième compositions de revêtement sont sélectionnées de manière à correspondre à un rapport de taux de dépôt prédéterminé.

[0083] Avantageusement, l'évaporation thermique simultanée est effectuée entre 1 et 50 fois, de préférence entre 5 et 30 fois, de manière davantage préférée entre 10 et 20 fois. En particulier, l'évaporation thermique est effectuée de manière à obtenir une épaisseur prédéterminée de la première couche de protection d'anode au lithium métallique. Il faut bien comprendre que le nombre de „passages“ ou de cycles d'évaporation thermique dépend de l'épaisseur prédéterminée à obtenir, ainsi que de l'épaisseur déposée à chaque répétition.

[0084] Avantageusement, lorsque l'anode doit comprendre une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique comprenant ou constituée sensiblement de LiF ou de LiI, le procédé comprend en outre une étape d'évaporation thermique d'une troisième composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de LiF ou de LiI, respectivement, après le dépôt de la première couche de protection 3.

[0085] Avantageusement, l'évaporation thermique est réalisée sous vide. A cet effet, le substrat actif d'anode à traiter est placé dans une chambre de réaction, qui est ensuite mise à une pression inférieure à la pression atmosphérique. Avantageusement, le substrat actif d'anode est à une température ambiante pendant l'évaporation thermique.

[0086] Lorsque la troisième composition de revêtement comprend ou est constituée sensiblement de LiF (c'est-à-dire sans LiI), elle présente une température entre 500 °C et 900 °C pendant l'évaporation thermique de celle-ci. Lorsque la troisième composition de revêtement comprend ou est constituée sensiblement de LiI (c'est-à-dire sans LiF), elle présente une température entre 150 °C et 400 °C pendant l'évaporation thermique de celle-ci.

[0087] En variante, toujours avantageusement, lorsque l'anode doit comprendre une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique comprenant ou constituée sensiblement de LiF et de LiI, le procédé comprend en outre une étape d'évaporation thermique simultanée d'une quatrième composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de LiF et d'une cinquième composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de LiI, après le dépôt de la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3.

[0088] L'évaporation thermique simultanée de la quatrième composition de revêtement et de la cinquième composition de revêtement est avantageusement telle que définie ci-avant pour l'évaporation thermique simultanée de la première composition de revêtement et de la deuxième composition de revêtement.

[0089] Avantageusement, lorsque l'anode doit comprendre une troisième couche de protection d'anode au lithium métallique comprenant ou constituée sensiblement de LiF ou de LiI, le procédé comprend une étape d'évaporation thermique d'une sixième composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de LiF ou de LiI, respectivement, avant le dépôt de la première couche de protection d'anode au lithium métallique.

[0090] Avantageusement, l'évaporation thermique de la sixième composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de LiF ou de LiI est telle que définie ci-avant pour l'évaporation thermique de la troisième composition de revêtement.

[0091] En variante, toujours avantageusement, lorsque l'anode doit comprendre une troisième couche de protection d'anode au lithium métallique comprenant ou constituée sensiblement de LiF et de LiI, le procédé comprend une étape d'évaporation thermique simultanée d'une septième composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de LiF et d'une huitième composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de LiI, avant le dépôt de la première couche de protection d'anode au lithium métallique.

[0092] L'évaporation thermique simultanée de la septième composition de revêtement et de la huitième composition de revêtement est avantageusement telle que définie ci-avant pour l'évaporation thermique simultanée de la première composition de revêtement et de la deuxième composition de revêtement.

Exemples

Exemple 1

[0093] Un substrat actif d'anode a été préparé par le nettoyage d'un collecteur de courant en cuivre avec de l'éthanol et le séchage de celui-ci sous vide d'un jour à l'autre. Ensuite, une couche de lithium métallique d'une épaisseur de 25 µm a été déposée sur le collecteur de courant en cuivre par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Le système PVD (MBraun) a été intégré dans une boîte à gant d'argon Ar-Glovebox (MBraun) pour éviter toute contamination. Les niveaux de H₂O et d'O₂ ont été maintenus au-dessous de 0,1 ppm. Le dépôt de lithium métallique a été commandé en utilisant un dispositif de commande à cristaux de quartz (Inficon GmbH) et un capteur à microbalance à cristaux de quartz. Le collecteur de courant en cuivre a été fixé sur un substrat de verre rotatif et la chambre a été dépressurisée à 10⁻⁶ bar. Un creuset source en acier inoxydable a été rempli de tiges de lithium (Sigma Aldrich, 99,9 % de pureté) pour déposer une couche de lithium métallique d'une épaisseur de 25 µm.

[0094] Ensuite, six anodes différentes ont été préparées en utilisant le substrat actif d'anode, chacune d'elles avec une couche de protection d'anode au lithium métallique comprenant du LiF et du Lil d'une épaisseur de 200 nm. Chaque couche de protection a été déposée par évaporation thermique simultanée d'une composition de revêtement comprenant du LiF (Sigma Aldrich, 99,99 % de pureté, en utilisant un creuset en alumine) et d'une composition de revêtement comprenant du Lil (Sigma Aldrich, 99,999 % de pureté, en utilisant un creuset en acier inoxydable) à des rapports de taux de dépôt différents. Le rapport de taux de dépôt a été changé en changeant les températures des compositions de revêtement pendant l'évaporation thermique. Le tableau 1 récapitule les rapports de taux de dépôt LiF:Lil et les rapports en poids du fluorure sur l'iodure des couches de protection.

Tableau 1: Rapports de taux de dépôt LiF:Lil et rapports en poids F:I résultants

[0095]

Anode n°	Rapport de taux de dépôt LiF:Lil	Rapport en poids F:I
1	1:2	14,9:85,1
2	1:1	24,3:75,7
3	2:1	38,7:61,3
4	3:1	45,2:54,8
5	5:1	53,1:46,9
6	8:1	68,2:31,8

[0096] Les figures 5 à 8 représentent des images SEM de la surface de la couche de protection respectivement des anodes n° 1, 3, 5 et 6. Les images SEM montrent clairement que la couche de LiF-Lil co-déposée (c'est-à-dire obtenue par évaporation thermique simultanée de LiF et de Lil) présente une microstructure granulaire, dans laquelle les grains (zones grises) sont du LiF et les taches plus claires sont du Lil.

[0097] Pour une analyse plus approfondie de la microstructure, les anodes n° 3, 5 et 6 ont été immergées pendant une durée entre 1 minute et 2 heures dans du diméthoxyéthane (DME) en tant que solvant organique à une température ambiante pour simuler et évaluer la dissolution du Lil dans un électrolyte, et ainsi sa lixiviation à partir de la couche de protection. Les figures 9A, 9B et 9C représentent l'image SEM de la surface des anodes n° 3, 6 et 5 après immersion dans du DME pendant 20 minutes à température ambiante. Une microstructure claire est visible, montrant des grains plus petits pour les anodes obtenues à des rapports de taux de dépôt de 2:1 (figure 9A) et 5:1 (figure 9C). Pour les anodes n° 3, 5 et 6, la répartition de tailles de particules des grains de LiF après immersion a également été déterminée. Les figures 10A, 10B et 10C représentent la répartition de tailles de particules respectivement des anodes n° 3, 5 et 6. L'anode n° 3 présente une taille moyenne de particules de 67 nm, tandis que la taille moyenne de particules des anodes n° 4 et 5 est respectivement de 52 nm et 82 nm.

Exemple 2

[0098] Une cellule de poche a été assemblée à l'intérieur d'une pièce sèche avec un point de condensation entre -55 °C et -64°C, en utilisant l'anode n° 4 de l'exemple 1 comme anode, présentant une aire de surface de 7,56 cm². Comme cathode, une cathode de LiFePO₄ (LFP) standard présentant une charge de 13 mg/cm², une capacité de cellule de 14 mAh et une aire de surface de 6,40 cm² a été utilisée. 60 µm d'électrolyte à base d'éther contenant un sel de lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) a été utilisé en tant qu'électrolyte. Un séparateur 16 µm Teijin a également été utilisé dans la cellule de poche.

[0099] De plus, trois cellules de poche de référence ont également été préparées en ayant comme anode le substrat actif d'anode de l'exemple 1 sans couche de protection (référence 1), avec une couche de protection de LiF de 200 nm (référence 2), et avec une couche de protection de Lil de 1000 nm (référence 3). La cathode, l'électrolyte et le séparateur étaient identiques à ceux utilisés dans la cellule de poche avec l'anode n° 4.

[0100] Toutes les quatre cellules de poche ont été essayées pour la répétition de charge/décharge avec un protocole de charge C/3 et de décharge 1C. L'essai cyclique a été réalisé dans des conditions ambiantes et sans application de pression externe, en utilisant un système d'essai de pile NEWARE.

[0101] La figure 11 représente la capacité de décharge spécifique en fonction du nombre de cycles de charge/décharge. Sans aucune couche de protection, l'anode et donc la pile étaient stables jusqu'à presque 500 cycles (référence 1), tandis que la référence 2 (200 nm de LiF) était stable jusqu'à 550 cycles et la référence 3 (1000 nm de Lil) seulement jusqu'à 150 cycles. Néanmoins, la cellule de poche inventive avec l'anode n° 4 était stable sur presque 650 cycles, surpassant clairement toutes les trois piles de référence.

Exemple 3

[0102] En plus de la cellule de poche avec l'anode n° 4 de l'exemple 1 et de la cellule de poche avec une anode sans aucune couche de protection (référence 1), des cellules de poche ont également été préparées avec les anodes n° 1, 2, 3, 5 et 6 de l'exemple 1. Elles ont été préparées comme cela a été décrit dans l'exemple 2, avec la même cathode, le même électrolyte et la même cellule de poche.

[0103] La cellule de poche de référence et les six cellules de poche inventives ont été essayées pour la répétition de charge/décharge avec un protocole de charge C/2 et de décharge 1C. L'essai cyclique a été réalisé dans des conditions ambiantes et sans application de pression externe, en utilisant un système d'essai de pile NEWARE.

[0104] La figure 12 représente la capacité de décharge spécifique en fonction du nombre de cycles de charge/décharge. Sans aucune couche de protection, l'anode et donc la pile étaient stables jusqu'à presque 320 cycles (référence 1), tandis que toutes les cellules de pile inventives surpassaient clairement la cellule de pile de référence en étant stables sur au moins 370 cycles (cf. anode n° 1). La cellule de poche avec les meilleures performances était celle avec l'anode n° 5 (rapport de taux de dépôt LiF:Lil 5:1) qui était stable jusqu'à presque 620 cycles.

Nomenclature**[0105]**

- 1 Anode au lithium métallique
- 2 Substrat actif d'anode
- 3 Première couche de protection d'anode au lithium métallique
- 4 Surface de collecteur de courant d'anode
- 5 Deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique
- 6 Troisième couche de protection d'anode au lithium métallique
- 7 Collecteur de courant d'anode
- 8 Couche comprenant du lithium métallique
- 10 Anode au lithium métallique
- 11 Anode au lithium métallique
- 12 Anode au lithium métallique

Revendications

1. Anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12) pour une pile, comprenant un substrat actif d'anode (2) comprenant un collecteur de courant d'anode (7) et une couche (8) constituée sensiblement de lithium métallique prévue sur une surface (4) du collecteur de courant d'anode (7), et une première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) prévue sur la couche (8) constituée sensiblement de lithium métallique, caractérisée en ce que la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) comprend de l'iodure de lithium (LiI) et du fluorure de lithium (LiF).
2. Anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12) selon la revendication 1, dans laquelle le rapport en poids du fluorure sur l'iodure dans la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) est entre 10:90 et 90:10, de préférence entre 30:70 et 70:30.
3. Anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'épaisseur de la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) est entre 50 nm et 1000 nm, de préférence entre 100 nm et 500 nm.
4. Anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12) selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une matrice comprenant du LiF, dans laquelle au moins une partie du LiI est dispersée dans la matrice.
5. Anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12) selon la revendication 4, dans laquelle la matrice comprend des grains comprenant du LiF, dans laquelle les grains présentent un diamètre moyen entre 10 nm et 500 nm, de préférence entre 30 nm et 200 nm, tel que mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM).
6. Anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12) selon la revendication 5, dans laquelle du LiI est au moins partiellement présent sur la surface des grains de LiF.
7. Anode au lithium métallique (10, 11, 12) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'anode au lithium métallique (10, 11, 12) comprend une autre couche de protection d'anode au lithium métallique (5, 6) prévue sur la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) et/ou entre la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) et la couche (8) constituée sensiblement de lithium métallique, dans laquelle l'autre couche de protection (5, 6) comprend du LiI et/ou du LiF.
8. Pile lithium-ion comprenant une anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12) selon l'une quelconque des revendications précédentes.
9. Pile lithium-ion selon la revendication 8, étant une pile secondaire.

10. Procédé de production d'une anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12) comprenant le dépôt d'une première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) sur une couche (8) d'un substrat actif d'anode (2), dans lequel la couche (8) est constituée sensiblement de lithium métallique, par évaporation thermique simultanée d'une première composition de revêtement et d'une deuxième composition de revêtement, ce qui permet d'obtenir l'anode (1, 10, 11, 12), caractérisé en ce que la première composition de revêtement comprend du LiF et la deuxième composition de revêtement comprend du LiI.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le rapport de taux de dépôt de la première composition de revêtement sur la deuxième composition de revêtement est entre 1:10 et 20:1, de préférence entre 1:5 et 10:1.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, dans lequel la première composition de revêtement présente une température entre 600 °C et 800 °C, de préférence entre 650 °C et 750 °C pendant l'évaporation thermique simultanée.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel la deuxième composition de revêtement présente une température entre 150 °C et 300 °C, de préférence entre 200 °C et 250 °C pendant l'évaporation thermique simultanée.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lequel le substrat actif d'anode (2) est fourni par le dépôt d'une couche (8) constituée sensiblement de lithium métallique sur une surface (4) d'un collecteur de courant d'anode (7) par un ou plusieurs parmi un dépôt par laser pulsé, un dépôt en phase vapeur et une pulvérisation à radiofréquences.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, comprenant en outre le dépôt d'une autre couche de protection d'anode au lithium métallique (5, 6) sur la couche (8) constituée sensiblement de lithium métallique avant le dépôt de la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) et/ou sur la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) après le dépôt de la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) par évaporation thermique d'une troisième composition de revêtement comprenant du LiI ou du LiF et facultativement simultanément d'une quatrième composition de revêtement comprenant du LiF ou du LiI.

Fig. 1

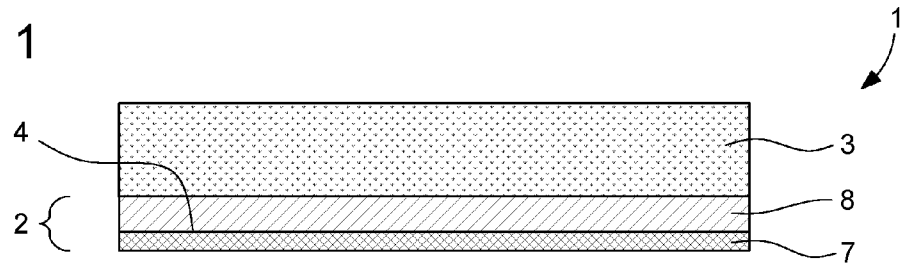


Fig. 2

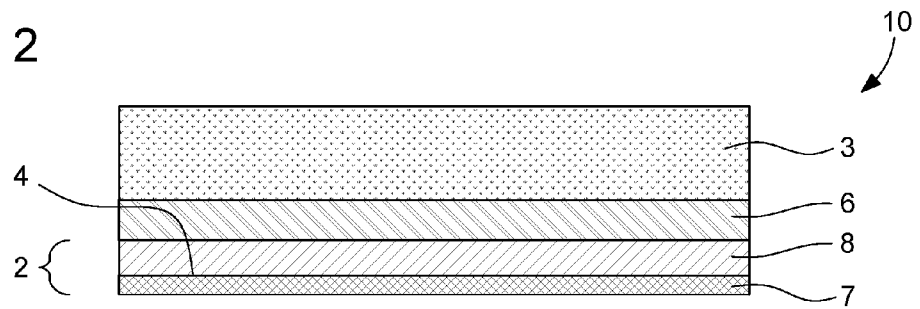


Fig. 3

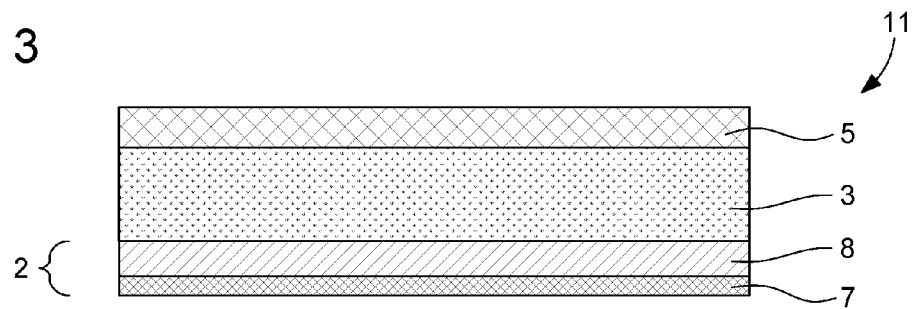


Fig. 4

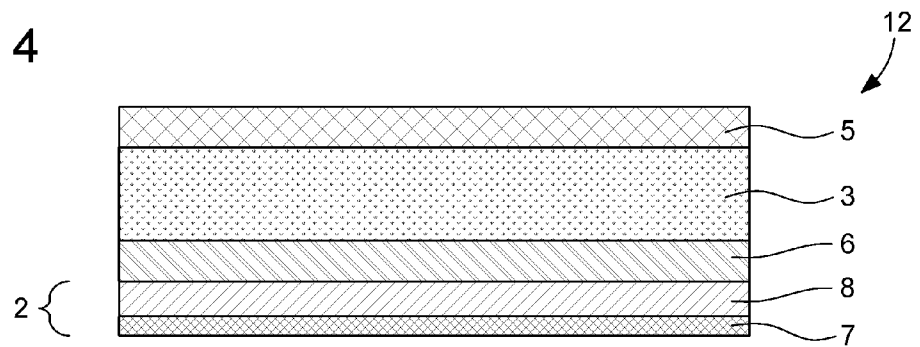


Fig. 5

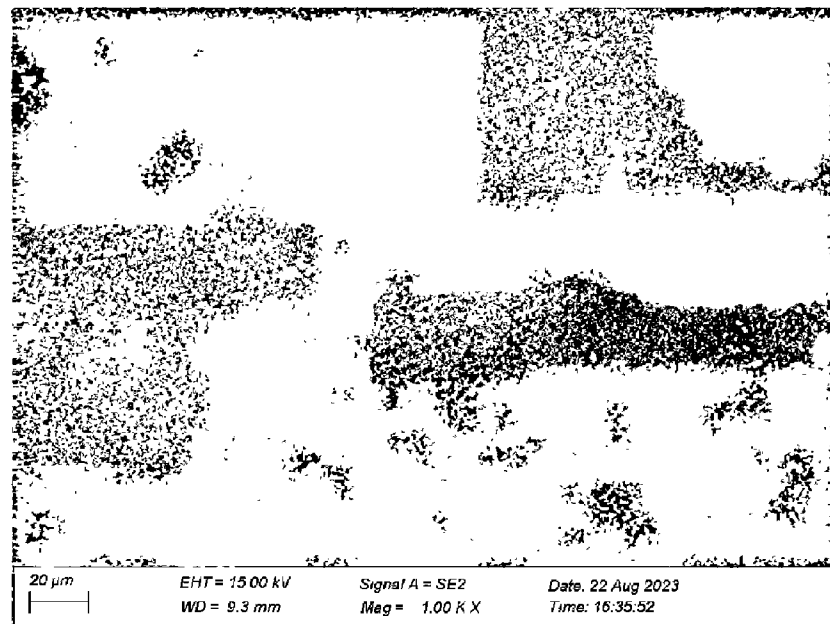


Fig. 6

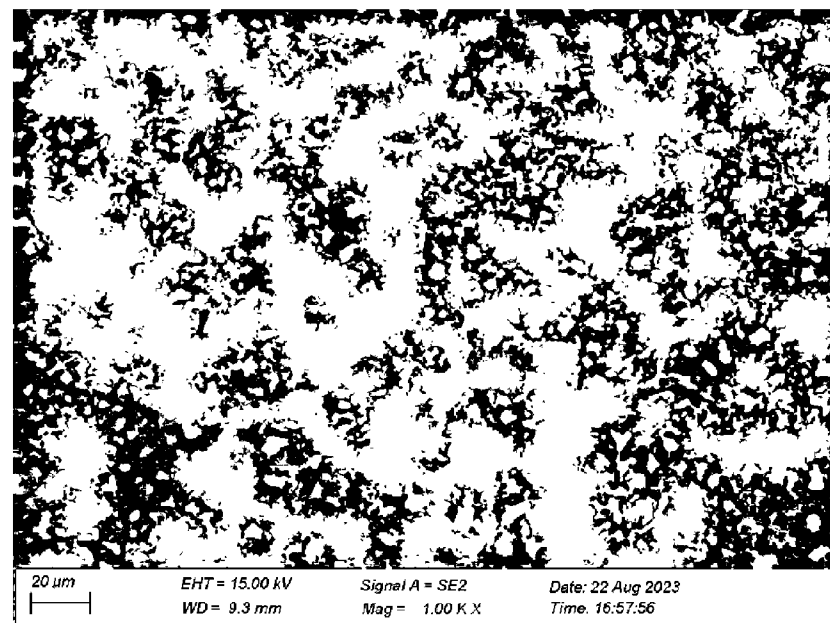


Fig. 7

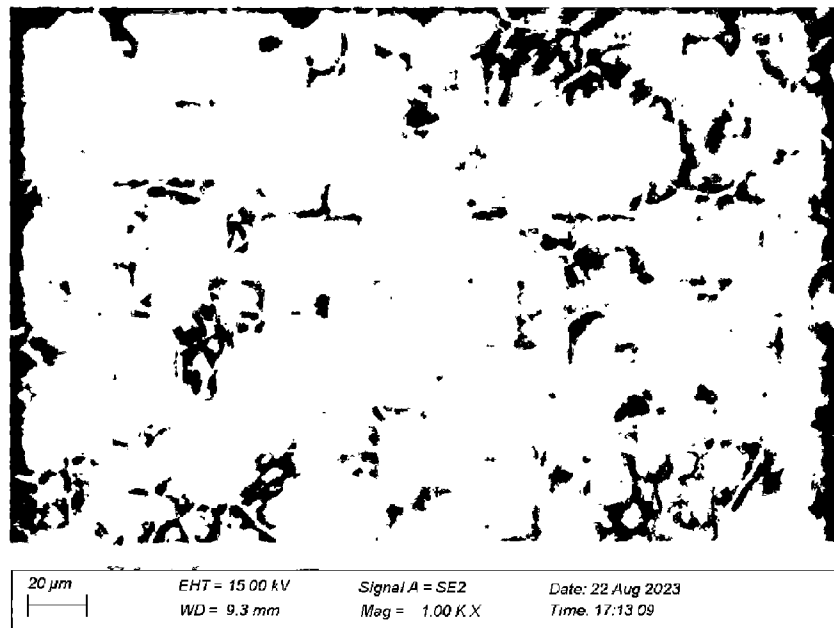


Fig. 8

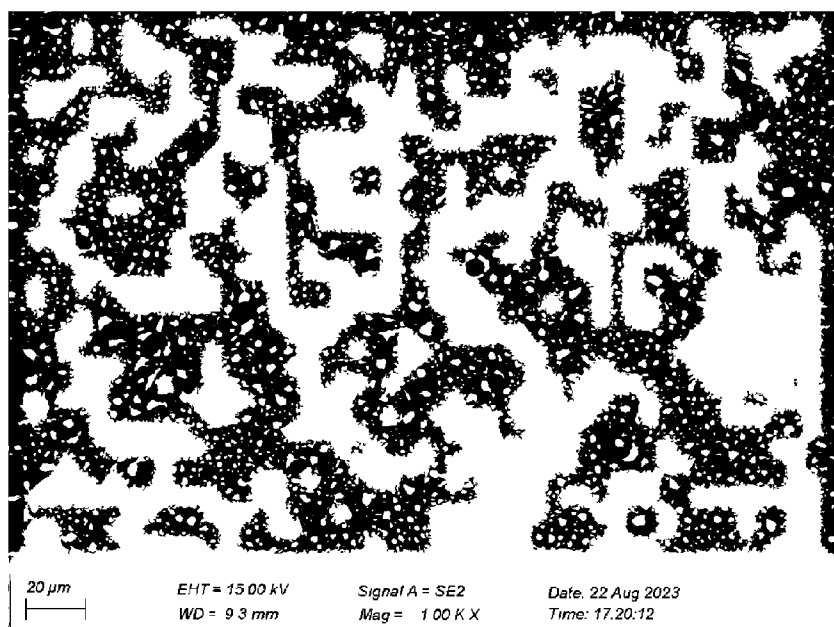


Fig. 9A

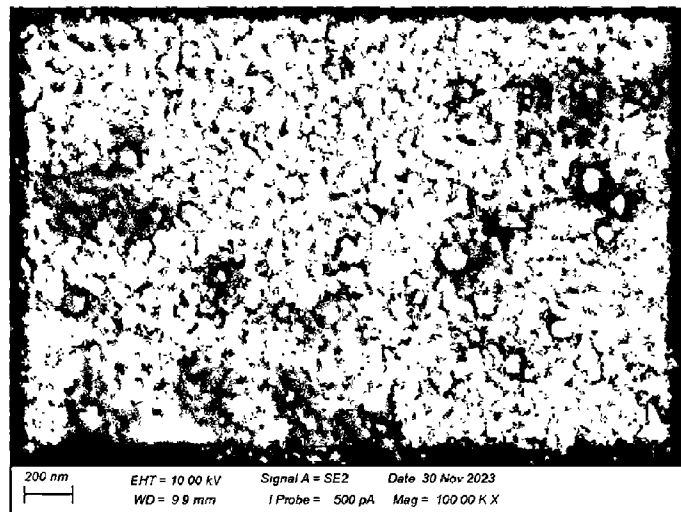


Fig. 9B

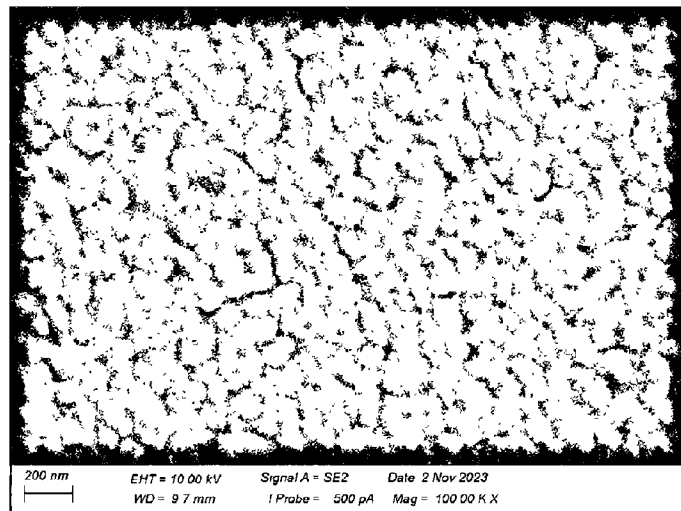


Fig. 9C

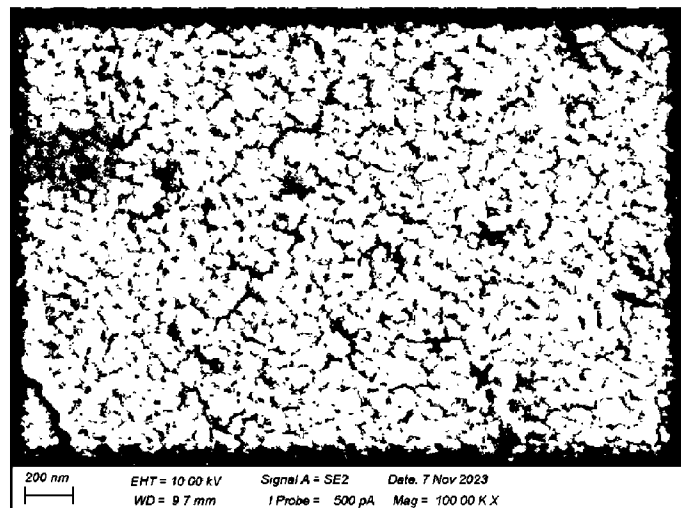


Fig. 10A

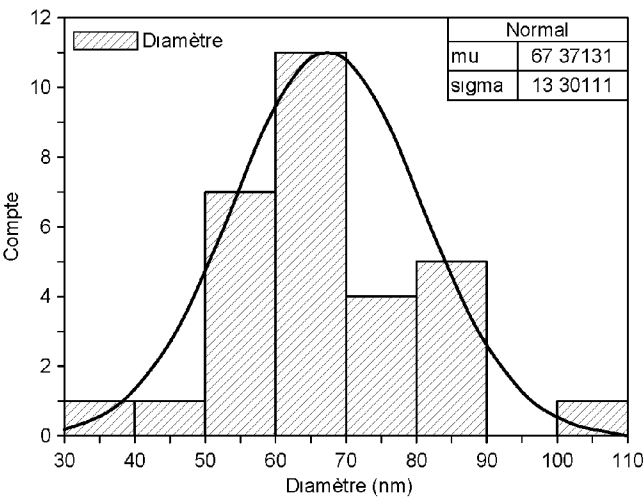


Fig. 10B

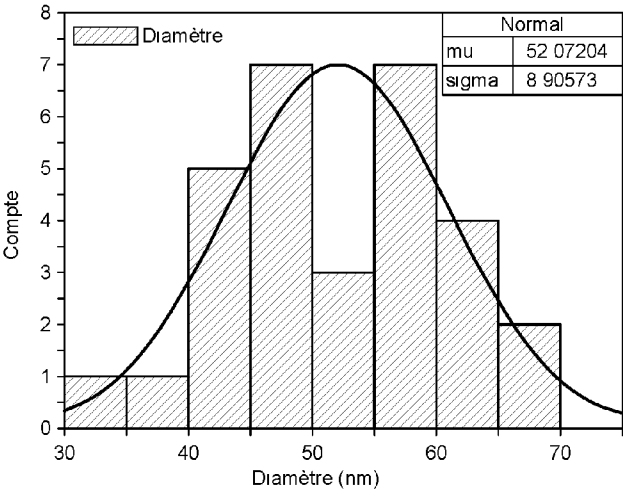


Fig. 10C

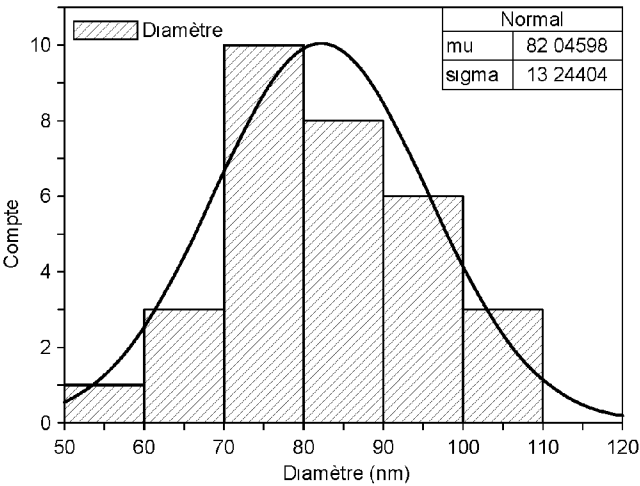


Fig. 11

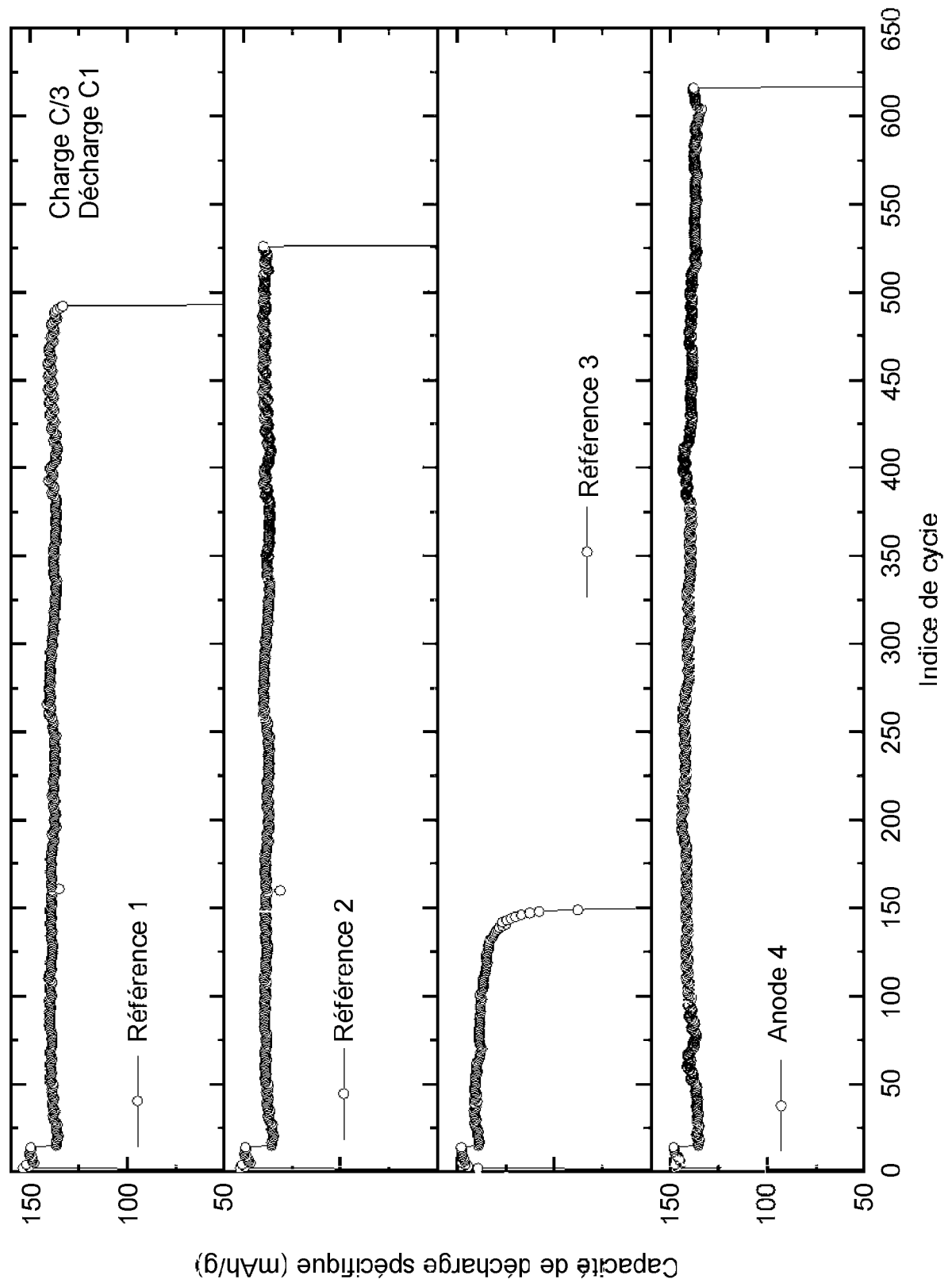


Fig. 12

