



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2020/02/14

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2021/08/14

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 4/62* (2006.01),
H01M 10/056 (2010.01), *H01M 4/13* (2010.01)

(71) Demandeur/Applicant:
HYDRO-QUEBEC, CA

(72) Inventeurs/Inventors:
DELAPORTE, NICOLAS, CA;
LAJOIE, GILLES, CA;
COLLIN-MARTIN, STEVE, CA;
DARWICHE, ALI, CA;
KIM, CHISU, CA;
ZAGHIB, KARIM, CA;
CLEMENT, DANIEL, CA;
VIGEANT, MARIE-JOSEE, CA

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : ELECTRODES A SURFACE MODIFIEE, PROCEDES DE PREPARATION, ET UTILISATIONS DANS DES CELLULES ELECTROCHIMIQUES

(54) Title: MODIFIED SURFACE ELECTRODES, METHODS OF PREPARATION, AND USES IN ELECTROCHEMICAL CELLS

(57) Abrégé/Abstract:

La présente technologie la modification de la surface d'une électrode comprenant une couche mince d'un composé inorganique (tel une céramique) dans un polymère solide, une électrode comprenant le film modifié, une composante comprenant l'électrode et un électrolyte solide, et les cellules électrochimiques et accumulateurs les comprenant.

ABRÉGÉ

La présente technologie la modification de la surface d'une électrode comprenant une couche mince d'un composé inorganique (tel une céramique) dans un polymère solide, une électrode comprenant le film modifié, une composante
5 comprenant l'électrode et un électrolyte solide, et les cellules électrochimiques et accumulateurs les comprenant.

ÉLECTRODES À SURFACE MODIFIÉE, PROCÉDÉS DE PRÉPARATION, ET UTILISATIONS DANS DES CELLULES ÉLECTROCHIMIQUES

DOMAINE TECHNIQUE

La présente demande se rapporte aux électrodes de lithium possédant au moins
5 une surface modifiée, à leurs procédés de fabrication et aux cellules électrochimiques les comprenant.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Les électrolytes liquides utilisés dans les batteries Li-ion sont inflammables et se dégradent lentement pour former une interface d'électrolyte solide (en anglais :
10 *SEI* pour *solid electrolyte interface*) qui consomme irréversiblement du lithium, ce qui diminue l'efficacité coulombique de la batterie. De plus, les anodes au lithium subissent d'importants changements morphologiques pendant le cyclage de la batterie et des dendrites de lithium se forment, ce qui peut provoquer des courts-circuits. Les préoccupations de sécurité et l'exigence d'une densité d'énergie plus
15 élevée ont stimulé les recherches pour développer une batterie rechargeable au lithium tout solide avec un électrolyte de type polymère ou céramique qui sont plus stables vis-à-vis du lithium métallique et réduisent ou suppriment la croissance des dendrites au lithium. La perte de réactivité et le mauvais contact entre les interfaces solides dans ces batteries entièrement à l'état solide restent néanmoins
20 problématiques.

Une méthode simple et plus transposable industriellement pour la protection de la surface du lithium est de recouvrir sa surface avec un polymère ou un mélange polymère/sel de lithium en effectuant un revêtement par pulvérisation, par immersion, à l'aide d'une centrifugeuse ou encore en utilisant la méthode dite à la
25 racle (« *doctor blade* ») (N. Delaporte, *et al.*, *Front. Mater.*, 2019, 6, 267). Le polymère choisi doit alors être stable au lithium et conducteur ionique à basse température. D'une certaine manière, la couche de polymère déposée sur la surface du lithium devrait être comparable aux électrolytes polymères solides (en

anglais : *SPE* pour *solid polymer electrolyte*) généralement rapportés dans la littérature en ayant une transition vitreuse (T_g) basse afin de rester caoutchouteux à température ambiante afin de conserver une conductivité du lithium similaire à celle d'un électrolyte liquide. Pour s'adapter à la déformation du lithium pendant le cyclage et surtout pour éviter la formation de dendrites de lithium, le polymère doit présenter une bonne flexibilité et doit être caractérisé par un module de Young élevé.

Quelques exemples de polymères utilisés dans ce type de couche protectrice comprennent l'acide polyacrylique (PAA) (N.-W. Li, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 1505-1509), le poly(carbonate de vinylidène-co-acrylonitrile) (S. M. Choi *et al.*, *J. Power Sources*, 2013, 244, 363-368), le diméthacrylate de poly(éthylène glycol) (Y. M. Lee, *et al.*, *J. Power Sources*, 2003, 119-121, 964-972), le copolymère PEDOT-co-PEG (G. Ma, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 19355-19359 et I. S. Kang, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, 161 (1), A53-A57), le polymère issu de la polymérisation directe de l'acétylène sur le lithium (D. G. Belov, *et al.*, *Synth. Met.*, 2006, 156, 745-751), l' α -cyanoacrylate d'éthyle polymérisé *in situ* (Z. Hu, *et al.*, *Chem. Mater.*, 2017, 29, 4682-4689), et un polymère formé du copolymère Kynar™ 2801 et du monomère durcissable diacrylate de 1,6-hexanediol (N.-S. Choi, *et al.*, *Solid State Ion.*, 2004, 172, 19-24). Ce dernier groupe a aussi étudié l'incorporation d'un récepteur ionique dans le mélange de polymères (N.-S. Choi, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, 2004, 6, 1238-1242).

Certaines études ont été effectuées sur l'incorporation de charges solides, typiquement des céramiques, dans un polymère pour la modification de surfaces de lithium. Par exemple, des charges inorganiques (par exemple Al_2O_3 , TiO_2 , $BaTiO_3$) ont été mélangées avec un polymère pour donner un électrolyte composite hybride organique-inorganique.

Un mélange de particules sphériques de Cu_3N fraîchement synthétisées de moins de 100 nm et de copolymère de caoutchouc styrène butadiène (SBR) a été déposé à la racle à la surface de lithium (Y. Liu, *et al.*, *Adv. Mater.*, 2017, 29, 1605531).

Au contact du lithium, le Cu_3N est converti en Li_3N hautement conducteur du lithium. Des cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ (LTO/Li) ont été assemblées avec un électrolyte liquide et de meilleures performances électrochimiques ont été obtenues en utilisant le lithium protégé par un mélange de Cu_3N et SBR.

- 5 Une couche de protection de 20 μm composée de particules d' Al_2O_3 (1,7 μm de diamètre moyen) et de fluorure de polyvinylidène-hexafluoropropylène (PVDF-HFP) déposée à la surface du lithium a été proposée pour améliorer la durée de vie des batteries Li-oxygène (D.J. Lee, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, 2014, 40, 45-48). Des batteries Co_3O_4 -Super P/Li avec cette couche de protection et un
- 10 électrolyte liquide. L'effet d'un lithium modifié de manière similaire a aussi été étudié par Gao et ses collègues (H.K. Jing *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 12213-12219), bien que l'accent ait été mis sur l'amélioration des batteries lithium-soufre. Dans cet exemple, des sphères d' Al_2O_3 de 100 nm ont été utilisées avec du PVDF comme liant et le mélange préparé dans un solvant DMF a été étalé par
- 15 centrifugation sur une feuille de lithium. Le montage des piles a été effectué avec un électrolyte liquide.

- Peng *et al.* ont quant à eux proposé une couche poreuse 25 μm de polyimide avec Al_2O_3 comme charge (taille de particule ~ 10 nm) afin de limiter la croissance du lithium (Z. Peng *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 2427-2432). Cette méthode
- 20 inclut la formation d'un film appelé « *skin layer* » par la mise en contact du lithium avec un additif présent dans l'électrolyte liquide (comme FEC, VC ou HDI). Les cellules électrochimiques $\text{Cu}/\text{LiFePO}_4$ comprenant cet électrolyte liquide ont été testées pour démontrer l'utilité de la couche de polyimide/ Al_2O_3 pour inhiber la formation de dendrite et la dégradation de l'électrolyte.

- 25 Les couches protectrices décrites dans les trois paragraphes précédents sont poreuses et adaptées à l'utilisation avec un électrolyte liquide, lequel pourra pénétrer dans celles-ci. Ce type de couche n'est donc pas adapté à l'utilisation avec un électrolyte solide lequel doit pouvoir être en contact intime avec la surface

de l'électrode (ou de sa couche de protection) et permettre la conduction des ions de l'électrolyte vers le matériau actif d'électrode.

SOMMAIRE

Selon un premier aspect, la présente technologie se rapporte à une électrode

5 comprenant un film métallique modifié par une couche mince, dans laquelle :

- le film métallique comprend du lithium ou un alliage comprenant du lithium, le film métallique comprenant une première et une deuxième surface; et
 - la couche mince comprend un composé inorganique dans un polymère solvantant réticulé, la couche mince étant disposé sur la première surface du
- 10 film métallique et ayant une épaisseur moyenne d'environ 10µm ou moins, le composé inorganique étant présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 90 % en masse.

Un autre aspect concerne une électrode comprenant un film de matériau d'électrode modifié par une couche mince, dans laquelle :

- 15 - le film de matériau d'électrode comprend un matériau électrochimiquement actif d'électrode, éventuellement un liant, et éventuellement un matériau conducteur électronique, le film de matériau d'électrode comprenant une première et une deuxième surface; et
 - la couche mince comprend un composé inorganique dans un polymère solvantant réticulé, la couche mince étant disposé sur la première surface du
- 20 film métallique et ayant une épaisseur moyenne d'environ 10µm ou moins, le composé inorganique étant présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 90 % en masse.

Selon un autre aspect, le présent document décrit une composante électrode-
25 électrolyte comprenant une électrode telle qu'ici définie et un électrolyte solide.

Un aspect additionnel du présent document concerne une cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte

solide, dans laquelle au moins l'une de l'électrode négative et de l'électrode positive est telle que décrite ici.

5 Finalement, la présente technologie comprend aussi un accumulateur électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique telle que décrite ici, ainsi que leur utilisation dans des appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les appareils photo, les tablettes ou les ordinateurs portables, dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

10 La Figure 1 montre une photographie d'une coupe d'un morceau de lithium possédant une fine couche de céramique (85% Al_2O_3 sphérique).

La Figure 2 montre les images MEB d'une couche mince comprenant 50% de $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (à gauche) sur un alliage LiAl et sa cartographie chimique correspondante : magnésium, bore, oxygène, soufre, fluor, et carbone.

15 La Figure 3 montre les images MEB d'une couche mince comprenant une céramique (85% Al_2O_3 sphérique) sur un alliage LiMg et montrant une couche riche en céramique, l'autre riche en polymère et céramique.

20 La Figure 4 montre les images MEB d'une couche mince comprenant 50% de Al_2O_3 sous forme d'aiguilles (en haut) sur un alliage LiAl et sa cartographie chimique correspondante : aluminium, oxygène, et carbone.

La Figure 5 montre les images MEB d'un SPE (environ 15-20 μm) comprenant une céramique sphérique Al_2O_3 (70% en masse) sur un alliage LiAl.

La Figure 6 montre les images MEB d'un SPE (environ 10-15 μm) comprenant une céramique sphérique Al_2O_3 (85% en masse) sur un alliage LiAl.

La Figure 7 montre les images MEB d'une pile symétrique Li/SPE/Li fabriquée avec du Li standard non modifié et sa cartographie chimique : carbone, oxygène, fluor, lithium, soufre, et aluminium (Al provenant du support derrière l'échantillon).

La Figure 8 montre a) les mesures d'impédance spectroscopique pour 4 piles; b) les résultats de stabilité au cyclage à un régime de C/4 (charge et décharge) pour deux piles (incluant deux cycles de formation en C/24); et c) résultats de résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour deux piles indépendantes, toutes les piles étant symétriques et assemblées avec du lithium pur standard.

La Figure 9 montre a) les mesures d'impédance spectroscopique pour 4 piles; b) les résultats de stabilité au cyclage à un régime de C/4 (charge et décharge) pour deux piles (incluant deux cycles de formation en C/24); et c) résultats de résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour deux piles indépendantes, toutes les piles étant symétriques et assemblées avec un alliage de lithium LiAl.

La Figure 10 montre a) les mesures d'impédance spectroscopique pour 4 piles; b) les résultats de stabilité au cyclage à un régime de C/4 (charge et décharge) pour deux piles (incluant deux cycles de formation en C/24); et c) résultats de résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour deux piles indépendantes, toutes les piles étant symétriques et assemblées avec un alliage de lithium LiMg.

La Figure 11 présente les images MEB d'une pile symétrique LiAl/SPE/LiAl fabriquée avec du Li standard modifié avec du Al₂O₃ sphérique (85% en masse) à différents grossissements.

La Figure 12 montre les images MEB d'une pile symétrique LiAl/SPE/LiAl fabriquée avec du Li standard modifié avec du Al₂O₃ sphérique (85% en masse) et sa cartographie chimique : oxygène, aluminium, carbone, fluor, soufre, et lithium.

La Figure 13 présente les résultats de : a) résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour une pile assemblée avec deux LiAl; et b) et c) mesures d'impédance spectroscopique effectuées à 50 °C pour 2 piles après assemblage

et après chaque vitesse de cyclage, toutes les piles étant symétriques avec LiAl modifié avec du Al_2O_3 sphérique (85% en masse).

La Figure 14 montre les résultats a) et b) d'une étude de stabilité au cyclage à un régime de 1C (charge et décharge) avec un retour à un régime de C/4 pour 3 cycles pour deux piles indépendantes; et c) et d) des mesures d'impédance spectroscopique effectuées tous les trois cycles à 50 °C pour les mêmes piles, toutes les piles étant symétriques avec LiAl modifié avec du Al_2O_3 sphérique (85% en masse).

La Figure 15 montre les images MEB d'une pile symétrique LiAl/SPE/LiAl fabriquée avec du Li standard modifié avec du Al_2O_3 sphérique (85% en masse) et sa cartographie chimique : oxygène, carbone, aluminium, fluor, soufre, et lithium (pile symétrique ayant court-circuité).

La Figure 16 présente a) les mesures d'impédance spectroscopique pour 4 piles; b) les résultats de stabilité au cyclage à un régime de C/4 (charge et décharge) pour deux piles (incluant deux cycles de formation en C/24); et c) résultats de résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour deux piles indépendantes, toutes les piles étant symétriques et assemblées avec du lithium modifié avec du Al_2O_3 sphérique (85% en masse).

La Figure 17 montre a) les mesures d'impédance spectroscopique pour 3 piles; b) les résultats de stabilité au cyclage à un régime de C/4 (charge et décharge) pour une pile (incluant deux cycles de formation en C/24); et c) résultats de résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour deux piles indépendantes, toutes les piles étant symétriques et assemblées avec du lithium modifié avec du Al_2O_3 en aiguilles (50% en masse).

La Figure 18 montre les résultats obtenus avec des piles assemblées avec du LiAl modifié avec du Al_2O_3 en aiguilles (50% en masse) d'un côté et du LiAl non modifié de l'autre, incluant a) les mesures d'impédance spectroscopique pour 4 piles; b) les résultats de stabilité au cyclage à un régime de C/4 (charge et décharge) pour

deux piles (incluant deux cycles de formation en C/24); et c) résultats de résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour deux piles indépendantes, (d) illustrant la configuration de ces piles.

La Figure 19 montre les images MEB d'une pile (non court-circuitée) assemblée avec LiAl modifié avec du Al_2O_3 en aiguilles (50% en masse) d'un côté et du LiAl non modifié de l'autre et sa cartographie chimique : carbone, oxygène, aluminium, fluor, soufre, et lithium.

La Figure 20 montre les images MEB d'une pile (court-circuitée) assemblée avec LiAl modifié avec du Al_2O_3 en aiguilles (50% en masse) d'un côté et du LiAl non modifié de l'autre et sa cartographie chimique : carbone, oxygène, fluor, aluminium, soufre, et lithium.

La Figure 21 présente a) une illustration schématique de l'assemblage d'une pile où un lithium possède une couche d'environ 25 μm d'épaisseur directement déposée à sa surface et contenant 85% d' Al_2O_3 sphérique; b) les mesures d'impédance spectroscopique effectuées à 50 °C pour 2 piles indépendantes; et c) les deux premiers cycles de formation en C/24 pour deux piles assemblées selon la représentation schématique en (a).

La Figure 22 présente les deux premières courbes de charge/décharge obtenues à 80 °C et en C/24 pour des batteries LFP/SPE/LiAl assemblées avec a) une anode de LiAl sans modification; b) une anode de LiAl avec une couche comprenant 50% d' Al_2O_3 en forme d'aiguilles; et c) une anode de LiAl avec une couche comprenant 85% d' Al_2O_3 sphérique.

La Figure 23 montre les résultats de cyclages galvanostatiques obtenus à 50 °C et en C/6 (2 cycles en C/12 tous les 20 cycles en C/6) pour des batteries LFP/SPE/LiAl assemblées avec a) une anode de LiAl sans modification; b) une anode de LiAl avec 50% d' Al_2O_3 en forme d'aiguille; et c) une anode de LiAl avec une couche comprenant 85% d' Al_2O_3 sphérique.

La Figure 24 présente les résultats de cyclages galvanostatiques obtenus à 50 °C et en C/6 (2 cycles en C/12 tous les 20 cycles en C/6) pour des batteries LFP/SPE/LiMg assemblées avec a) une anode de LiMg sans modification; et b) une anode de LiMg avec une couche comprenant 85% d'Al₂O₃ sphérique.

- 5 La Figure 25 présente les résultats de cyclages galvanostatiques obtenus à 50 °C et en C/6 (2 cycles en C/12 tous les 20 cycles en C/6) pour des batteries LFP/SPE/Li assemblées avec a) une anode de Li sans modification; et b) une anode de Li avec une couche contenant 85% d'Al₂O₃ sphérique.

10 La Figure 26 montre les images MEB d'une couche mince d'un polymère et un sel (sans céramique) sur un matériau composite comprenant du LiFePO₄ (x500 à gauche et x5000 à droite).

15 La Figure 27 montre les images MEB d'une couche mince d'un polymère et un sel (sans céramique) sur un matériau composite comprenant du LiFePO₄ (en haut) et sa cartographie chimique correspondante : oxygène, phosphore, soufre, fer, et carbone.

La Figure 28 montre une image MEB de la tranche de la cathode de LFP avec une couche mince de polymère + sel (20:1 O:Li) contenant 50% en masse d'Al₂O₃ sphérique.

20 La Figure 29 montre les images MEB de la tranche de la cathode de LFP avec une couche mince de polymère + sel (20:1 O:Li) contenant 50% en masse d'Al₂O₃ sphérique et sa cartographie chimique correspondante : phosphore, fer, oxygène, carbone et aluminium.

25 La Figure 30 présente les résultats a) de longs cyclages (charge : C/6, décharge : C/3) et (b) cyclage à différentes vitesses (C) à 80 °C, pour des batteries LFP/SPE/Li assemblées avec un LiAl standard (non modifié), une SPE standard (polymère+LiTFSI avec ratio O:Li de 30:1, 20 µm d'épaisseur) et une cathode de LFP avec (LFP overcoated) et sans (LFP_REF) couche mince de céramique (50% Al₂O₃).

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

Tous les termes et expressions techniques et scientifiques utilisés ici ont la même signification que celle généralement comprise par la personne versée dans l'art de la présente technologie. La définition de certains termes et expressions utilisés est
5 néanmoins fournie ci-dessous.

Le terme « environ » tel qu'utilisé dans le présent document signifie approximativement, dans la région de, et autour de. Lorsque le terme « environ » est utilisé en lien avec une valeur numérique, il la modifie, par exemple, au-dessus et en dessous par une variation de 10% par rapport à la valeur nominale. Ce terme
10 peut aussi tenir compte, par exemple, de l'erreur expérimentale d'un appareil de mesure ou de l'arrondissement d'une valeur.

Lorsqu'un intervalle de valeurs est mentionné dans la présente demande, les bornes inférieures et supérieures de l'intervalle sont, à moins d'indications contraires, toujours incluses dans la définition.

15 Les structures chimiques décrites ici, sont dessinées suivant les conventions du domaine. Aussi, lorsqu'un atome, comme un atome de carbone, tel que dessiné semble inclure une valence incomplète, alors on assumera que la valence est satisfaite par un ou plusieurs atomes d'hydrogène même s'ils ne sont pas explicitement dessinés.

20 Le présent document présente donc un procédé de modification de surface d'un film d'électrode. Selon un exemple, ce film d'électrode est constitué d'un film métallique, par exemple comprenant du lithium ou un alliage comprenant majoritairement du lithium. Selon un autre exemple, le film d'électrode comprend un matériau électrochimiquement actif d'électrode, éventuellement un liant, et
25 éventuellement un matériau conducteur électronique.

La surface du film d'électrode est modifiée par l'application sur l'une de ses surfaces d'une couche mince comprenant un composé inorganique dans un polymère solvant réticulé, la couche mince étant disposé sur la première surface

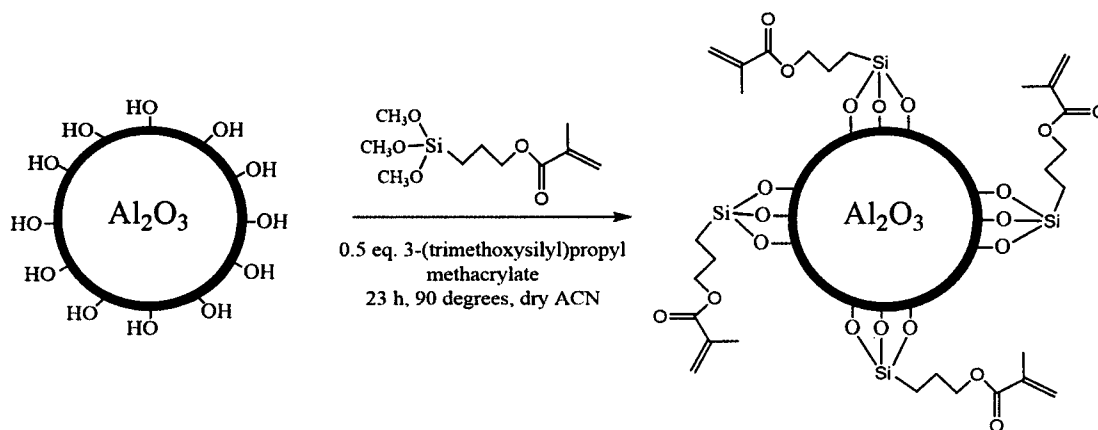
du film métallique et ayant une épaisseur moyenne d'environ 10µm ou moins, le composé inorganique étant présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 90 % en masse.

Des exemples non-limitatifs de composés inorganiques comprennent les composés ou céramiques Al_2O_3 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ti_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 , B_2O_3 , B_2O , $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3 , BaTiO_3 , $\gamma\text{-LiAlO}_2$, tamis moléculaires et zéolites (par exemple, d'aluminosilicate, de silice mésoporeuse), céramiques de sulfures (comme $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$), vitrocéramiques (tel que LIPON, etc.), et autres céramiques, ainsi que leurs combinaisons. Le composé inorganique est de préférence sous forme de particules (par exemple, sphériques, en bâtonnets, en aiguilles, etc.).

La surface des particules du composé inorganique peut aussi être modifiée par des groupements organiques greffés à leur surface de façon covalente. Par exemple, les groupements peuvent être choisis parmi des groupements réticulables, des groupements aryles, des groupements oxyde d'alkylène ou poly(oxyde d'alkylène), et autres groupements organiques.

Par exemple, les groupements réticulables peuvent comprendre des fonctions glycidyles, mercapto, vinyles, acrylates ou méthacrylates. Le Schéma 1 présente un exemple de méthode de greffage de silanes comprenant des groupements méthacrylates de propyle.

Schéma 1



Dans certains cas, les particules du composé inorganique ont une petite surface spécifique (par exemple, moins de 80 m²/g, ou moins de 40 m²/g). La concentration de composé inorganique dans la couche mince peut alors être relativement élevée, par exemple, entre environ 65 % et environ 90 % en masse, ou entre environ 70% et environ 85% en masse.

Dans d'autres cas, les particules du composé inorganique ont une grande surface spécifique (par exemple, de 80 m²/g et plus, ou de 120 m²/g et plus). La porosité du composé inorganique peut alors demander une plus grande quantité de polymère et la concentration du composé inorganique dans la couche mince se situer plus dans l'intervalle de 40 % et environ 65 % en masse, ou entre environ 45% et environ 55% en masse.

Comme décrit ci-dessus, l'épaisseur moyenne de la couche mince est telle que cette dernière est considérée comme une modification de la surface de l'électrode plutôt que comme une couche d'électrolyte. Par exemple, l'épaisseur moyenne de la couche mince est de moins de 10µm, ou celle-ci se situe entre environ 0,5 µm et environ 10µm, ou entre environ 1µm et environ 10µm, ou entre environ 2µm et environ 8µm, ou entre environ 2µm et environ 7µm, ou entre 2µm et environ 5µm.

Le polymère présent dans la couche est un polymère réticulé comprenant des unités solvatantes, en particulier des ions lithium. Des exemples de polymères solvantant réticulé comprennent les polymères polyéthers linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO), les poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, et comprenant des unités réticulées provenant de fonctions réticulables (telles que les fonctions acrylates, methacrylates, vinyles, glycidyles, mercapto, etc.).

Selon un exemple préférentiel, la couche mince comprend en outre un sel de lithium. Des exemples non limitatifs de sels de lithium comprennent l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure

de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), le tétrafluoroborate de lithium (LiBF₄), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium (LiNO₃), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium (LiClO₄), l'hexafluoroarsénate de lithium (LiAsF₆), le trifluorométhanesulfonate de lithium (LiSO₃CF₃) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium Li[PF₃(CF₂CF₃)₃] (LiFAP), le tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium Li[B(OCOCF₃)₄] (LiTFAB), et/ou le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate de lithium Li[B(C₆O₂)₂] (LBBB).

Comme mentionné ci-dessus, l'électrode peut comprendre un film métallique de lithium ou un alliage comprenant du lithium, éventuellement sur un collecteur de courant. Lorsque celui-ci est un film de lithium, celui-ci est constitué de lithium comprenant moins de 1000 ppm (ou moins de 0,1 % en masse) d'impuretés. Alternativement, un alliage de lithium peut comprendre au moins 75% en masse de lithium, ou entre 85 % et 99,9 % en masse de lithium. L'alliage peut alors comprendre un élément choisi parmi les métaux alcalins autre que lithium (tel que Na, K, Rb, et Cs), métaux alcalino-terreux (tels que Mg, Ca, Sr, et Ba), métaux terres rares (tels que Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), zirconium, cuivre, argent, bismuth, cobalt, manganèse, zinc, aluminium, silicium, étain, antimoine, cadmium, mercure, plomb, molybdène, fer, bore, indium, thallium, nickel et germanium (par exemple, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, ou Ge).

Le film métallique peut aussi comprendre une couche de passivation sur la première surface, celle-ci étant en contact avec la couche mince. Par exemple, la couche de passivation comprend un composé choisi parmi un silane, un phosphonate, un borate ou un composé inorganique (tel que LiF, Li₃N, Li₃P, LiNO₃, Li₃PO₄).

La surface du film métallique peut aussi être traitée avant l'application de la couche mince, par exemple par étampage (*stamping*).

Comme indiqué ci-dessus, l'électrode peut comprendre un matériau électrochimiquement actif d'électrode (par exemple, d'électrode positive), éventuellement un liant, et éventuellement un matériau conducteur électronique, éventuellement sur un collecteur de courant. Par exemple, le matériau électrochimiquement actif d'électrode peut être choisi parmi les phosphates de métaux, les phosphates de métaux lithiés, les oxydes de métaux, et les oxydes de métaux lithiés, mais aussi d'autres matériaux tels que le soufre, le sélénium ou l'iode élémentaire, le fluorure de fer(III), le fluorure de cuivre(II), l'iodure de lithium, et les matériaux actifs à base de carbone comme le graphite. Des exemples de matériau électrochimiquement actif d'électrode positive est $\text{LiM}'\text{PO}_4$ où M' est Fe, Ni, Mn, Co, ou une combinaison de ceux-ci, LiV_3O_8 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$, LiV_2O_5 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}''\text{O}_2$, où M'' est Mn, Co, Ni, ou une combinaison de ceux-ci (tel que le NMC, $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$), $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$ (où M''' est Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, ou une combinaison de ceux-ci), du soufre élémentaire, du sélénium élémentaire, du fluorure de fer(III), du fluorure de cuivre(II), de l'iodure de lithium, de l'iode, des matériaux actifs à base de carbone comme le graphite, des matériaux actifs de cathode organique (comme le polyimide, poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylate) (PTMA), pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate de tétra-lithium (PTCLi_4), dianhydride naphthalène-1,4,5,8-tétracarboxylique (NTCDA), dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA), dicarboxylates π -conjugués, et anthraquinone), ou une combinaison de deux ou plus de ces matériaux lorsqu'ils sont compatibles entre eux et avec l'électrode de lithium. Le matériau électrochimiquement actif d'électrode positive est de préférence sous sous forme de particules pouvant éventuellement être enrobées, par exemple, de polymère, de céramique, de carbone ou d'une combinaison de deux ou plus de ceux-ci.

Des exemples de matériau conducteur électronique pouvant être inclus dans le matériau d'électrode comprennent le noir de carbone (tel que le carbone Ketjen^{MC},

le noir d'acétylène, etc.) le graphite, le graphène, les nanotubes de carbone, les fibres de carbone (incluant les nanofibres de carbone, les fibres de carbone formées en phase gazeuse (VGCF)), du carbone non poudreux obtenu par carbonisation d'un précurseur organique, ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

Des exemples non-limitatifs de liants de matériau d'électrode comprennent les liants polymères décrits ci-dessus en lien avec la couche mince ou ci-dessous pour l'électrolyte, mais aussi des liants de type caoutchouc (tels que SBR (caoutchouc styrène-butadiène), NBR (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), HNBR (NBR hydrogéné), CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), ACM (caoutchouc d'acrylate)), ou des liants de type polymères fluorés (tels que PVDF (fluorure de polyvinylidène), PTFE (polytétrafluoroéthylène), et leurs combinaisons). Certains liants, comme ceux de type caoutchouc, peuvent aussi comprendre un additif comme le CMC (carboxyméthylcellulose).

D'autres additifs peuvent aussi être présents dans le matériau d'électrode, comme des sels de lithium ou des particules inorganiques de type céramique ou verre, ou encore d'autres matériaux actifs compatibles (par exemple, du soufre).

Le film métallique ou le matériau d'électrode peut être appliqué sur un collecteur de courant (par exemple, aluminium, cuivre). Selon un exemple, le collecteur de courant est en aluminium recouvert de carbone. Selon une autre variante, l'électrode peut être autosupportée.

Le présent document concerne aussi un procédé pour la préparation d'une électrode à surface modifiée telle que décrite ici. Ce procédé comprend (i) le mélange d'un composé inorganique et d'un polymère solvantant réticulable dans un solvant, comprenant éventuellement un sel et/ou éventuellement un agent de réticulation; (ii) épandage du mélange obtenu en (i) sur la surface de l'électrode; (iii) élimination du solvant; et (iv) réticulation de polymère (par exemple par voie ionique, thermique ou avec la lumière). Les étapes (iii) et (iv) peuvent aussi être inversées dans certain cas.

Lorsque l'électrode est un film métallique comme le lithium, les étapes (ii), (iii) et/ou (iv) sont de préférence effectuées sous vide ou dans une enceinte anhydre remplie d'un gaz inerte comme l'argon.

5 L'épandage peut être effectué par les méthodes conventionnelles, par exemple, à l'aide d'un rouleau, comme un rouleau de laminoir, enduit du mélange (incluant une méthode de traitement en continu rouleau à rouleau), à la racle (« *Doctor blade* »), par pulvérisation (« *spray coating* »), par centrifugation, par impression, etc.

10 Le solvant organique utilisé peut être tout solvant non réactif avec le film métallique ou le matériau d'électrode. Des exemples incluent le tétrahydrofurane (THF), diméthylsulfoxyde (DMSO), heptane, toluène ou une combinaison de ceux-ci.

15 Les composantes électrode-électrolyte solides sont aussi envisagées dans le présent document. Ceux-ci comprennent au moins un matériau multicouche comprenant un film d'électrode, une couche mince telle que décrite ci-dessus sur le film d'électrode, et un film d'électrolyte solide.

Par exemple, l'électrolyte solide comprend au moins un polymère solvatant et un sel de lithium. Le polymère solvatant de l'électrolyte peut être choisi parmi les polymères polyéthers linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO), et comprenant éventuellement des unités réticulables), les
20 poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, le polymère solvatant étant éventuellement réticulés. Les sels de lithium pouvant entrer dans l'électrolyte solide sont tels que ceux décrits pour
25 la couche mince. Par contre, bien que le sel de l'électrolyte solide puisse être choisi parmi ceux décrits ci-dessus, celui-ci peut être différent ou identique à celui présent dans la couche mince. Il est à noter que le présent document envisage aussi l'utilisation des présentes électrodes avec un électrolyte polymère de type

gel ou de type solide possédant des propriétés se rapprochant des électrolytes gel.

Selon un autre exemple, l'électrolyte solide comprend une céramique combinée ou non à un polymère tel que décrit au paragraphe précédent. Par exemple, l'électrolyte est un composite comprenant un polymère et au moins une céramique, celle-ci pouvant être telle que décrite pour ce qui est de la couche mince. L'électrolyte solide peut aussi comprendre une céramique sans l'utilisation d'un polymère. De telles céramiques comprennent par exemple des céramiques de type oxyde (comme LAGP, LLZO, LATP, etc.), de type sulfure (comme $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$).

La présente technologie concerne aussi les cellules électrochimiques comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans lesquelles au moins l'une des électrodes est telle que décrite dans la présente demande.

Selon un exemple, la cellule comprend les éléments suivants empilés dans l'ordre :

- un film métallique comme matériau d'électrode;
- une couche mince telle que décrite ici et comprenant un composé inorganique dans un polymère solvatant réticulé;
- un film d'électrolyte solide; et
- un matériau d'électrode tel que décrit ici.

Selon un deuxième exemple, la cellule comprend les éléments suivants empilés dans l'ordre :

- un film métallique comme matériau d'électrode;
- un film d'électrolyte solide;
- une couche mince telle que décrite ici et comprenant un composé inorganique dans un polymère solvatant réticulé; et

- un matériau d'électrode tel que décrit ici.

Selon un troisième exemple, la cellule comprend les éléments suivants empilés dans l'ordre :

- un film métallique comme matériau d'électrode;
- 5 - une couche mince telle que décrite ici et comprenant un composé inorganique dans un polymère solvantant réticulé;
- un film d'électrolyte solide;
- une couche mince telle que décrite ici et comprenant un composé inorganique dans un polymère solvantant réticulé; et
- 10 - un matériau d'électrode tel que décrit ici.

Le présent document concerne un accumulateur électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique telle que définie ici. Par exemple, l'accumulateur électrochimique est une batterie au lithium ou lithium-ion.

- 15 Selon un autre aspect, les accumulateurs électrochimiques de la présente demande sont destinés à l'utilisation dans des appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les appareils photo, les tablettes ou les ordinateurs portables, dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

EXEMPLES

- 20 Les exemples qui suivent sont à titre d'illustration et ne doivent pas être interprétés comme limitant la portée de l'invention telle que décrite.

Exemple 1 – Modification de surface d'électrode

(a) $Mg_2B_2O_5$ (bâtonnets), polymère et sel de lithium sur lithium ou alliage

- 25 Un mélange contenant 50% ou 70% en masse de $Mg_2B_2O_5$ (céramique en bâtonnets), le reste (50% ou 30%) étant un mélange de sel (LiTFSI) et de polymère

réticulable à base de PEO avec un ratio atomique O:Li = 20:1 est préparé dans du tétrahydrofurane (THF). Le tout est dispersé avec un mélangeur à disque (Ultra-Turrax) jusqu'à l'obtention d'une suspension stable. La quantité de THF est ajustée afin d'obtenir la viscosité adéquate et être à la limite de faire précipiter la céramique au fond du récipient. Typiquement, des mélanges comprenant autour de 20 à 25% en masse de solide (céramique + polymère + sel + agent réticulant UV) sont préparés et étalés sur une feuille de lithium (Li pure) ou un alliage de type Li_xM_y où $x > y$ (par exemple, des alliages de Li et Mg ou Al) à la racle (« *Doctor blade* ») ou par pulvérisation (par « *spray coater* »). Par la suite, la feuille de lithium est placée dans une enceinte en verre sous vide ou dans une chambre remplie d'un gaz inerte comme l'argon (éviter l'azote, car il réagit rapidement avec le lithium). Une fois débarrassé de l'air ambiant, une lampe UV est allumée au-dessus du lithium pour amorcer la réticulation (généralement 300 WPI pendant 5 minutes à 30 cm de distance). La feuille de lithium est ensuite séchée à 80°C sous vide avant d'être utilisée en batterie.

Un agent réticulant thermique peut aussi être utilisé en remplacement de l'agent réticulant UV. Dans ce cas, la feuille de lithium est placée sous vide à 80°C au moins toute une nuit et n'est pas traitée sous UV.

(b) Al_2O_3 (sphérique), polymère et sel de lithium sur lithium ou alliage

Un mélange contenant 85% en masse de Al_2O_3 (céramique en forme de petite sphère de petite surface spécifique, $\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$), le reste (15%) étant un mélange de sel (LiTFSI) et de polymère réticulable à base de PEO avec un ratio atomique O:Li = 20:1, est préparé dans le THF. Le tout est dispersé et la quantité de THF est ajustée comme en (a). Typiquement, des mélanges comprenant entre 25 et 40% en masse de solide (céramique + polymère + sel + réticulant thermique ou UV) sont préparés et étalés sur une feuille de lithium ou d'un alliage de lithium à la racle (« *Doctor blade* »). Par la suite, la feuille de lithium est placée directement dans un four sous vide et séchée et réticulée à 80°C pendant au moins 15 h avant d'être utilisée en batterie.

(c) Al_2O_3 (aiguilles), polymère et sel de lithium sur lithium ou alliage

Un mélange contenant 50% en masse de Al_2O_3 (céramique en forme d'aiguilles, $\sim 164 \text{ m}^2/\text{g}$), le reste (50%) étant constitué d'un mélange de sel (LiTFSI) et de polymère réticulable à base de PEO avec un ratio atomique O:Li = 20:1 dans le THF. Le tout est dispersé et la quantité de THF est ajustée comme en (a). Typiquement, des mélanges comprenant environ 25% en masse de solide (céramique + polymère + sel + réticulant thermique ou UV) sont préparés et étalés sur une feuille de lithium (Li pur) ou un alliage de type Li_xM_y (ex. LiMg, LiAl) par pulvérisation (par « *spray coater* »). Par la suite, le morceau de lithium est placé directement dans un four sous vide et séché à 80°C pendant au moins 15 h avant d'être utilisé en batterie.

Différentes électrodes à surface modifiée ont été produites par les méthodes ci-dessus et sont résumées dans le Tableau 1. L'épaisseur moyenne de la couche mince de céramique-polymère déposée sur le lithium ou l'alliage de lithium de ces électrodes varie entre $4 \mu\text{m}$ et $7 \mu\text{m}$.

Tableau 1. Électrodes métalliques modifiées

Électrode	Céramique	Concentration	Métal ^a
E1	Al_2O_3 (sphères)	85 %	Li
E2	Al_2O_3 (sphères)	85 %	LiMg
E3	Al_2O_3 (sphères)	85 %	LiAl
E4	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$	50 %	LiAl
E5	Al_2O_3 (aiguilles)	50 %	LiAl

a. Li : lithium pur, LiMg : alliage Li et Mg (10% en masse), et LiAl : alliage Li et Al (2000ppm)

Pour fins de comparaisons, deux électrodes de LiAl recouvertes d'un mélange de céramique et polymère d'une épaisseur de 15-20 μm (70% Al_2O_3 sphérique) et 10-15 μm (85% Al_2O_3 sphérique) respectivement ont aussi été préparées. Les

propriétés de ces électrodes et de celles du Tableau 1 sont détaillées à l'Exemple 2.

(d) Al₂O₃ (sphérique), polymère et sel de lithium sur LiFePO₄

Une électrode de LiFePO₄ (LFP) est fabriquée par le mélange de 73.5% en masse de LFP P2 enrobé de carbone, 1% en masse de carbone Ketjen™ ECP600, le reste (25.5%) étant un mélange de polymère et de LiFSI, est étalé sur un collecteur en aluminium carboné. Le polymère est similaire à celui utilisé pour la couche mince de l'électrode métallique, avec un rapport molaire O:Li = 20:1.

Un mélange du polymère et de LiTFSI (20:1) sans céramique avec un initiateur UV dans le THF est préparé puis étalé par la méthode de la racle sur une cathode de LFP. La cathode est ensuite préséchée pendant 5 min dans une étuve à 50 °C puis placée sous une lampe UV (300 WPI) pendant 5 min dans une atmosphère d'azote. Le polymère utilisé est le même que celui utilisé pour la couche mince de l'électrode métallique.

La même méthode a été utilisée pour préparer différentes couches, mais en incorporant une céramique (Al₂O₃ sphérique, 50% en masse) dans le mélange du paragraphe précédent. Aussi, différents rapports O:Li ont été testés : 5:1, 10:1, 15:1 et 20:1. Une meilleure préparation de la suspension peut améliorer la qualité de la couche mince.

Exemple 2 – Propriété des électrodes modifiées

(a) Électrodes métalliques modifiées

La Figure 1 montre une coupe d'un morceau de lithium métallique possédant une fine couche de céramique (E1, 85% Al₂O₃ sphérique). La couche reste intacte même pendant le découpage et, bien que très concentrée en céramique, celle-ci ne s'effrite pas.

Des images MEB (microscope électronique à balayage) ont été effectuées afin de visualiser les différents types de couches minces sur le lithium et ses alliages.

Deux cas se présentent, pour les couches minces (autour de 5 μm) on parle de modification de surface et pour ceux d'environ 15-25 μm il s'agit plutôt d'un électrolyte polymère solide (SPE) directement appliqué sur l'électrode de lithium. Les tests électrochimiques pour les deux cas de figure seront aussi présentés plus bas pour démontrer l'intérêt de modifier la surface plutôt que d'appliquer un SPE sur l'électrode.

La Figure 2 montre une couche mince de céramique $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (E4, 50% en masse, 4-5 μm) à la surface d'un alliage LiAl . La cartographie chimique montre clairement la présence d'atomes de soufre et de fluor attribués au sel de lithium, mais surtout de Mg venant de la céramique en forme de bâtonnets très durs, ce qui donne une surface plus ou moins homogène.

En utilisant les sphères nanométriques d' Al_2O_3 (sphérique), la surface est plus homogène et on peut facilement augmenter la quantité de céramique jusqu'à 85% afin de rendre la progression des dendrites plus difficile. La Figure 3 montre une couche mince de céramique sphérique Al_2O_3 (85% en masse, 6-7 μm) à la surface d'un alliage LiMg (E2). Deux couches sont clairement visibles, une riche en polymère et céramique, la seconde très riche en céramique. En jouant sur la sédimentation rapide de la céramique lorsque celle-ci est très concentrée dans la composition de l'encre à appliquer sur lithium, il est possible de former une couche très dense en céramique à la surface du lithium. La couche supérieure est plus riche en polymère et donc plus collante pour fournir un très bon contact entre le lithium et le SPE qui sera laminé à chaud dessus.

La Figure 4 montre un autre exemple de couche mince avec cette fois-ci des particules d' Al_2O_3 en forme d'aiguilles et de taille nanométrique sur un alliage LiAl (E5). Combinées avec le polymère, des agglomérats très denses sont obtenus et à cause de la grande surface spécifique de la céramique seulement 50% en masse de celle-ci est utilisée. Au-delà, tout le polymère est consommé pour enrober les particules et le film formé sur lithium n'est plus assez fort pour résister à une contrainte mécanique. Le but est de trouver la limite de dissolution de la céramique

dans le polymère pour former un film mince et fort tout en étant le plus concentré en céramique pour obtenir un mélange de type « polymère en céramique » différent de ce qui est habituellement rapporté pour les SPEs. En fait, de faibles quantités de céramique sont plutôt ajoutées dans les SPEs pour casser la cristallinité du polymère et pour créer une compétition acide/base de Lewis entre le polymère, les ions lithiums et les groupements oxygénés en surface de la céramique. La cartographie chimique de la Figure 4 montre que les petits agglomérats sont riches en aluminium, démontrant ainsi la bonne dispersion de la céramique si bien que les signaux de l'oxygène et du carbone sont à peine visibles.

10 Afin de comparer les performances électrochimiques d'un lithium possédant une couche mince de céramique et un lithium avec un SPE (autour de 20 μm d'épaisseur) déposé à sa surface, des tests de déposition de SPE sur lithium ont aussi été réalisés. Ces lithiums peuvent être directement utilisés avec une autre électrode en les pressant à chaud sans ajouter de SPE additionnelle.

15 La Figure 5 montre un exemple d'un SPE d'environ 15-20 μm directement déposé sur un alliage de lithium LiAl et composé de céramique sphérique Al_2O_3 (70% en masse). Deux couches sont clairement visibles, une riche en polymère et céramique, la seconde très riche en céramique. Dans la couche inférieure, des zones plus sombres constituant le polymère sont visibles bien que la majorité de cette couche soit composée de particules de céramique (en blanc). Bien entendu un tel SPE sera moins efficace contre les dendrites puisqu'il n'est pas assez dense en céramique, mais sera plus collant pour être assemblé avec une autre électrode.

25 La Figure 6 montre un autre exemple de SPE (environ 10-15 μm) déposé à la surface de l'alliage de lithium LiAl, mais cette fois-ci avec 85% en masse de particules de céramique sphérique Al_2O_3 . Encore une fois, deux couches sont clairement visibles, une riche en polymère et céramique, la seconde très riche en céramique. Moins de zones sombres sont visibles dans la couche inférieure par rapport à la Figure 5 puisqu'elle est plus riche en céramique. Ce type de SPE serait donc plus efficace contre les dendrites vis-à-vis l'exemple comprenant 70% de

céramique. Par contre, ces deux dernières couches, bien que plus épaisses, ne sont quand même pas adéquates pour utilisation comme électrolyte solide puisque leur surface n'est pas suffisamment collante pour adhérer à la cathode.

(b) Électrode composite modifiée

- 5 Les électrodes (avec et sans céramiques) préparées selon l'Exemple 1(d) ont été analysées. La Figure 26 présente la couche mince de polymère et sel sans céramique. Cette couche a une épaisseur de 4 à 5 μm . La Figure 27 montre la cartographie chimique de la tranche de l'électrode. Le soufre du sel et le carbone du polymère sont bien visibles.
- 10 Les électrodes avec la couche mince comprenant la céramique Al_2O_3 sphérique et le mélange de polymère et de sel de lithium à différents ratios molaires O:Li (5:1, 10:1, 15:1, et 20:1) ont été analysées. La Figure 28 montre une couche mince de polymère et sel (ratio O:Li 20:1) contenant 50% en masse d' Al_2O_3 et mesurant environ 5 à 5.5 μm d'épaisseur. La cartographie chimique de cette même électrode
- 15 est présentée à la Figure 29.

Exemple 3 – Cellules électrochimiques symétriques ou complètes

- Des piles symétriques de type Li/SPE/Li et des piles complètes de type LFP/SPE/Li ont été assemblées. Ces piles ont été préparées soit en utilisant les électrodes du Tableau 1 ou des électrodes comparatives (sans couche mince). La
- 20 configuration de chacune est présentée aux Tableaux 2 et 3.

- L'électrolyte (SPE) est composé d'un mélange de sel (LiTFSI) et de polymère réticulable à base de PEO avec un ratio atomique O:Li = 20:1. Ce mélange est étendu sur un substrat et réticulé. Les électrodes sont ensuite laminées à chaud sur le SPE à 80 °C, sous vide dans une chambre anhydre ou en boîte à gants sous
- 25 argon dans le cas du lithium.

La cathode de LFP (LiFePO_4) est composée de LFP P2 enrobé de carbone (75.3%), noir de Ketjen™ (1%), polymère (19.23%), LiTFSI (6.27%). Le polymère

est le même utilisé pour la couche mince et le SPE, avec un rapport molaire O:Li = 20 :1.

Tableau 2. Cellules électrochimiques (Électrode A/SPE/Électrode B)

Pile	Type ^a	Électrode A	Électrode B
P1	S	E3	E3
P2	S	E1	E1
P3	S	E5	E5
P4	S	E5	LiAl ^b
P5	C	E5	LFP
P6	C	E3	LFP
P7	C	E2	LFP
P8	C	E1	LFP

a. S : symétrique, C : complète

b. LiAl : alliage Li et Al (2000ppm)

5

Tableau 3. Cellules comparatives (Électrode A/SPE/Électrode B)

Pile	Type ^a	Électrode A ^b	Électrode B ^b
P(a)	S	Li	Li
P(b)	S	LiAl	LiAl
P(c)	S	LiMg	LiMg
P(d)	S ^c	LiAl	LiAl
P(e)	C	LiAl	LFP
P(f)	C	LiMg	LFP
P(g)	C	Li	LFP

a. S : symétrique, C : complète

b. Li : lithium pur, LiMg : alliage Li et Mg (10% en masse), et LiAl : alliage Li et Al (2000ppm)

c. SPE pour P(d) : 85% Al₂O₃ (sphères) dans polymère, 25 µm

10

Ces piles ont été analysées puis testées en conditions de cyclage. Les propriétés de celles-ci sont présentées à l'exemple suivant.

Exemple 4 – Propriétés des piles symétriques ou complètes

15 (a) Piles symétriques avec lithium ou alliage de lithium non modifié

Des images MEB ont été réalisées sur une pile symétrique incluant un film métallique non modifié afin de la comparer à celles obtenues avec les cellules dont le film métallique (Li ou alliage Li) a été modifié selon la présente méthode.

5 Les piles symétriques Li/SPE/Li ont aussi été cyclées galvanostatiquement en imposant différents courants constants allant de C/24 à 1C. Des tests de cyclabilité ont également été réalisés en laissant cycliser la batterie en C/4 jusqu'au court-circuit. Les mesures d'impédance sur les piles ont été effectuées à 50 °C.

i. Avec lithium pur non modifié (Pile P(a))

10 La Figure 7 montre une image MEB représentant l'empilement Li/SPE/Li après démontage d'une pile ayant été cyclée et court-circuitée. Des dendrites ne sont pas visibles sur la tranche de la cellule analysée par MEB, mais pourraient être présentes ailleurs dans la cellule. Il est à noter que l'élément aluminium montré dans la cartographie chimique provient du support se retrouvant derrière l'échantillon et non de l'échantillon lui-même.

15 Les mesures d'impédance, de stabilité au cyclage à un régime de C/4 et en résistance à différents courants imposés ont été effectuées. Quatre piles P(a) ont été testées et ont démontré des courbes d'impédances relativement similaires (voir Figure 8(a)). L'interface au transfert de charge semble peu efficace et les demi-arcs de cercle sont plus grands.

20 Des piles P(a) ont ensuite été testées en stabilité. Après les deux cycles de formation en C/24, les batteries testées en C/4 montrent une augmentation rapide du sur potentiel et au 4^e cycle, des variations brusques de la réponse au courant appliqué sont visibles et les batteries court-circuitent rapidement (voir Figure 8(b)). Pour la Figure 8(c), il est clairement visible que les 2 autres piles P(a) ne résistent
25 pas très longtemps lorsqu'un courant de C/6 est appliqué.

ii. Avec alliage de lithium LiAl non modifié (Pile P(b))

La Figure 9(a) montre les mesures d'impédance spectroscopique effectuées à 50 °C pour 4 piles symétriques P(b) assemblées avec des alliages de LiAl standard. Deux de ces mêmes piles ont été étudiées en stabilité au cyclage à un régime de C/4 (Figure 9(b)) et deux autres en test de résistance à différents courants imposés (Figure 9(c), capacité de régime).

Les impédances sont très proches pour les 4 différentes piles P(b) ce qui montre que l'assemblage est reproductif. Après les deux cycles de formation en C/24, les batteries testées en C/4 montrent une augmentation rapide du sur potentiel et au 7^e cycle, des variations brusques de la réponse au courant appliqué sont visibles et les batteries court-circuitent rapidement. Pour la Figure 9(c), il est clairement visible que les piles P(b) ne résistent pas plus que 2 cycles lorsqu'un courant de C/6 est appliqué.

iii. Avec alliage de lithium LiMg non modifié (Pile P(c))

La Figure 10 montre les mêmes tests que pour la Figure 9 à l'exception que des alliages LiMg ont été utilisés. L'interface au transfert de charge semble moins efficace puis les demi-arcs de cercle sont plus grands. Tout comme pour l'alliage LiAl, les batteries meurent au bout d'environ 150 heures sous courant constant de C/4 et ne supportent pas l'application d'un courant équivalent à C/6.

iv. Avec LiAl non modifié et SPE avec céramique (Pile P(d))

D'autres tests électrochimiques ont été réalisés afin de démontrer que la modification de surface du lithium (fine couche d'environ 5 µm) est avantageuse pour augmenter la durée de vie et la qualité du cyclage de la batterie au lithium. Le lithium modifié avec une fine couche doit être combiné avec un SPE et une cathode (contenant elle-même ou non une couche mince qui peut être de la même nature). Après laminage de l'empilement à 80 °C, le contact entre les éléments est très bon et on conserve la couche de protection riche en céramique du côté du lithium.

Si, par exemple, un SPE contenant un fort pourcentage de céramique (70% par exemple) est formé sur un film de polypropylène puis est décollé et laminé entre deux lithiums, l'expérience ne fonctionne pas, car la SPE n'est pas assez solide ni suffisamment collante pour adhérer aux films d'électrodes.

- 5 Un autre test, montré à la Figure 21(a) consiste à déposer le SPE directement sur le lithium (voir les Figures 5 et 6). Lorsque l'épaisseur est trop grande on ne peut pas rajouter de SPE et ce type de revêtement n'est pas assez collant pour faire un bon contact avec le second lithium non modifié. Les mesures d'impédance de la Figure 21(b) montre des résistances de transfert de charge énorme dues au
- 10 mauvais contact physique entre les deux lithiums et à la trop grande quantité de céramique qui devient néfaste dans ce cas de figure. Comme montré à la Figure 21(c), les batteries ne sont même pas capables de cycliser et meurt prématurément.

(b) Piles symétriques avec lithium ou alliage de lithium modifié

- Des images MEB ont été réalisées sur des piles symétriques incluant un film
- 15 métallique modifié afin de les comparer à celles obtenues avec la cellule dont le film métallique n'a pas été modifié (voir en (a)).

- Les piles symétriques Li/SPE/Li de surface modifiée ont aussi été cyclées galvanostatiquement en imposant différents courants constants allant de C/24 à 1C. Des tests de cyclabilité ont également été réalisés en laissant cycliser la batterie
- 20 en C/4 jusqu'au court-circuit. Les mesures d'impédance sur les piles ont été effectuées à 50 °C.

i. Avec alliage de lithium LiAl modifié par 85% Al₂O₃ sphérique (Pile P1)

- La Figure 11 montre un cliché MEB d'un empilement après cyclage avec deux lithiums (LiAl) recouverts par une couche mince de 4 µm de céramique Al₂O₃
- 25 sphérique (85% en masse). Les dendrites ne sont pas visibles, mais la pile P1 présentée l'est après court-circuit. Même durant le cyclage, la couche de céramique reste compacte, ce qui confère une protection pour ralentir la progression des dendrites. Au plus grand agrandissement, on voit bien que

chaque particule de céramique (petite sphère) est enrobée de polymère dans une configuration « polymère en céramique » plutôt que d'une céramique incorporée dans un polymère comme habituellement rapporté.

5 La Figure 12 montre la cartographie chimique de la pile P1 qui met bien évidence la couche de Al_2O_3 . Localement la couche de céramique est un peu déformée à cause du cyclage répété à fort courant dont elle a été le sujet.

La Figure 13(a) montre clairement que le lithium protégé de P1 peut cycliser sans court-circuit jusqu'à un régime de 1C en présentant une faible surtension. Les Figures 13(b) et (c) montrent les mesures d'impédance spectroscopique effectuées à 50 °C pour 2 piles symétriques P1 après assemblage et après chaque vitesse de cyclage. Les impédances sont relativement stables durant le cyclage ce qui atteste que le lithium ne subit pas de forte déformation même lorsqu'un fort courant est appliqué.

15 Les Figures 14(a) et (b) montrent le cyclage à 1C pour plusieurs cycles de ces mêmes piles P1. Les deux batteries court-circuitent entre 320-360 heures de cyclage ce qui présente une nette amélioration par rapport aux résultats de la Figure 9. Également, les impédances montrées aux Figures 14(c) et (d) sont stables durant le cyclage à fort courant de 1C (résultats montrés à chaque trois cycles en 1C).

20 La Figure 15 montre un exemple de pile ayant cyclé et court-circuité. La pile montrée est celle dont le cyclage est montré à la Figure 14(a). Sur cette image MEB, le passage de deux formations de dendrites est clairement mis en évidence. La cartographie chimique montre que la couche d' Al_2O_3 a été percée par des dendrites et que celle-ci est fortement détruite par rapport à ce que l'on peut voir sur les images MEB de la Figure 12.

25 ii. Avec lithium modifié par 85% Al_2O_3 sphérique (Pile P2)

Des piles P2 ont aussi été assemblées avec le lithium pur et une couche mince contenant 85% de céramique Al_2O_3 sphérique. Les résultats électrochimiques sont

présentés à la Figure 16. Les impédances sont très reproductibles pour les 4 piles assemblées (Figure 16(a)). Il faut attendre entre 300 et 350 heures avant que les piles ne court-circuitent sous un courant constant de C/4 alors qu'avant modification de surface la batterie mourait au bout d'à peine 120 heures.

5 Également, la batterie supporte les forts courants jusqu'à un régime de 1C et peut cycliser plus que 300 heures.

iii. Avec alliage de lithium LiAl modifié par 50% Al_2O_3 aiguilles (Pile P3)

De très bons résultats ont été obtenus avec les Piles P3 comprenant du lithium recouvert avec 50% d' Al_2O_3 en forme d'aiguille (voir aussi les images MEB de la Figure 4). Les résultats électrochimiques pour un alliage LiAl recouvert par 50% d' Al_2O_3 sont montrés à la Figure 17. À la Figure 17(b), il peut être observé que la durée de vie de la batterie a été augmentée par 8, puisqu'avant modification elle ne pouvait cycliser que 50 h en C/4 contre 400 heures dans ce cas-ci. La capacité de taux de charge/décharge de la Figure 17(c) montre un profil de cyclage très peu polarisé ce qui démontre la stabilité de l'interface entre le lithium et le SPE.

iv. Avec LiAl modifié par 50% Al_2O_3 aiguilles et LiAl non modifié (Pile P4)

Afin de mettre en évidence la formation de dendrites au sein de la batterie et de mettre en avant le rôle protecteur de la couche mince de céramique, des piles LiAl/SPE/LiAl dont un seul côté est enduit d'une couche mince de Al_2O_3 (aiguilles, 50%) ont été assemblées et cyclées. Le cyclage des batteries a été stoppé avant court-circuit comme indiqué sur les profils de cyclage de la Figure 18. La Figure 18(d) montre l'assemblage réalisé pour étudier l'effet de la couche de protection sur la déformation du lithium.

La coupe de la batterie ayant cyclé à bas courant (C/4, pile de la Figure 18(b)) a été observée au MEB et les images sont présentées à la Figure 19. Puisqu'il n'y a pas eu de court-circuit, les deux interfaces semblent intactes et pas trop déformées. Au contraire, pour la pile ayant été cyclée jusqu'à 1C (pile de la Figure 18(c)), l'observation au MEB et la cartographie chimique de l'empilement

Li/SPE/Li, montrées à la Figure 20, dévoilent une forte déformation du côté du lithium non protégé avec la présence de lithium mort dans la SPE. À l'inverse le lithium du côté céramique reste intact et la couche de céramique n'a pas été détruite.

5 (c) Études comparatives sur des piles complètes LFP/SPE/Li

Des tests électrochimiques en piles complètes avec LiFePO_4 (LFP) comme matériau de cathode ont été effectués pour confirmer l'effet positif de la couche mince (environ 5 μm) à la surface du lithium.

i. Piles complètes avec LFP/SPE/LiAl (Piles P(e), P5 et P6)

- 10 Les piles complètes comprenant le LiAl non modifié (P(e)), LiAl modifié avec 50% Al_2O_3 aiguilles (P5), et LiAl 85% Al_2O_3 sphérique (P6) sont testées dans les mêmes conditions.

La Figure 22 montre que les deux premières courbes de charge/décharge sont parfaites, peu polarisées et avec un plateau à 3,5 V très bien défini lorsque les alliages LiAl modifiés sont utilisés (Figures 22(b) et (c)). De plus les résultats sont reproductifs. Par exemple, deux batteries sont présentes sur la Figure 22(b) et les courbes se chevauchent. Lorsque le lithium LiAl sans modification est utilisé, les résultats sont peu reproductibles comme on peut le voir à la Figure 22(a). La capacité de décharge est aussi plus petite et le plateau est moins bien défini pour les trois piles.

Des longs cyclages en C/6 ont été effectués pour ces différentes batteries. Leurs cyclabilités sont montrées à la Figure 23(a) pour le lithium non modifié (Pile P(e)), la Figure 23(b) pour le lithium avec une couche contenant 50% d' Al_2O_3 en forme d'aiguille (Pile P5) et à la Figure 23(c) pour le lithium avec une couche contenant 85% d' Al_2O_3 sphérique (Pile P6). Les cyclages et l'efficacité coulombique sont beaucoup plus stables lorsque les lithiums modifiés sont utilisés. En revanche, la faible efficacité coulombique pour la batterie assemblée avec le LiAl sans

modification révèle que des réactions secondaires se produisent au niveau du lithium (déformation ou consommation de lithium).

ii. Piles complètes avec LFP/SPE/LiMg

Des résultats très similaires ont été obtenus avec l'alliage LiMg modifié avec une fine couche de céramique (85% Al_2O_3 sphérique, Pile P7) en comparaison de la pile équivalente avec LiMg non modifié (Pile P(f)). La Figure 24 montre les longs cyclages effectués en C/6 et en C/2 pour les batteries LFP/SPE/LiMg employant le LiMg non modifié (Figure 24(a)) et celui modifié avec la céramique (Figure 24(b)). Encore une fois, les cyclages sont plus stables après modification du lithium et particulièrement en C/2. En effet à cette vitesse on favorise la progression des dendrites et donc la formation d'un court-circuit. Par exemple, après 45 cycles en C/2 pour la batterie P(f) avec LiMg non modifié, l'efficacité coulombique chute drastiquement et oscille vers 40% démontrant la formation de dendrites. À l'inverse, pour le cyclage en C/2 de la Figure 24(b) pour la P7, l'efficacité coulombique reste stable tout au long du cyclage.

iii. Piles complètes avec LFP/SPE/Li

Finalement, les tests avec Li pur pour les piles P(g) (Li non modifié) et P8 (Li modifié avec 85% Al_2O_3 sphérique) ont aussi démontré un avantage à l'utilisation du lithium à surface modifiée. La Figure 25(a) montre une perte de capacité rapide pour les deux batteries assemblées avec Li pur sans modification et l'efficacité coulombique varie davantage qu'en utilisant un lithium Li pur avec une couche de céramique. Pour le cyclage de la Figure 25(b), celui-ci est relativement stable au départ, ensuite une coupure de courant entre les 45^e et 55^e cycles fait chuter la capacité et le cyclage semble être affecté par la suite, mais l'efficacité coulombique reste toujours autour de 100%.

iv. Piles complètes avec LFP/SPE/LiAl (avec LFP modifié)

Des piles boutons LFP/SPE/Li ont été assemblées comme suit :

- une anode de LiAl standard non modifié;
 - une SPE et autoportée mesurant 20 μm d'épaisseur et contenant le polymère utilisé dans la couche mince et LiTFSI (O:Li de 30:1);
 - une cathode de LFP telle que décrite à l'Exemple 1(d) avec couche mince de céramique (50% Al_2O_3 et ratio O:Li de 10:1) ou sans couche mince (référence).
- 5

Les Figures 30(a) et (b) montrent respectivement les expériences de longs cyclages (charge : C/6, décharge : C/3) et les cyclages à différentes vitesses à 80 °C en pile boutons.

- 10 Plusieurs modifications pourraient être effectuées à l'un ou l'autre des modes de réalisation décrits ci-dessus sans sortir du cadre de la présente invention telle qu'envisagée. Les références, brevets ou documents de littérature scientifique référés dans la présente demande sont incorporés ici par référence dans leur intégralité et à toutes fins.

REVENDEICATIONS

1. Électrode comprenant un film métallique modifié par une couche mince, dans laquelle :

- le film métallique comprend du lithium ou un alliage comprenant du lithium, le film métallique comprenant une première et une deuxième surface; et
- la couche mince comprend un composé inorganique dans un polymère solvatant réticulé, la couche mince étant disposé sur la première surface du film métallique et ayant une épaisseur moyenne d'environ 10µm ou moins, le composé inorganique étant présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 90 % en masse.

2. L'électrode de la revendication 1, dans laquelle le film métallique comprend du lithium comprenant moins de 1000 ppm (ou moins de 0,1 % en masse) d'impuretés.

3. L'électrode de la revendication 1, dans laquelle le film métallique comprend un alliage de lithium et d'un élément choisi parmi les métaux alcalins autres que lithium (tel que Na, K, Rb, et Cs), métaux alcalino-terreux (tels que Mg, Ca, Sr, et Ba), métaux terres rares (tels que Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), zirconium, cuivre, argent, bismuth, cobalt, manganèse, zinc, aluminium, silicium, étain, antimoine, cadmium, mercure, plomb, molybdène, fer, bore, indium, thallium, nickel et germanium (par exemple, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Ti, Ni, ou Ge).

4. L'électrode de la revendication 3, dans laquelle l'alliage comprend au moins 75 % en masse de lithium, ou entre 85 % et 99,9 % en masse de lithium.

5. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le film métallique comprend en outre une couche de passivation sur la première surface, celle-ci étant en contact avec la couche mince.

6. L'électrode de la revendication 5, dans laquelle la couche de passivation comprend un composé choisi parmi un silane, un phosphonate, un borate ou un composé inorganique (tel que LiF, Li₃N, Li₃P, LiNO₃, Li₃PO₄).
7. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la première surface du film métallique a été modifiée par étampage (*stamping*) au préalable.
8. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le composé inorganique comprend une céramique choisie parmi Al₂O₃, Mg₂B₂O₅, Na₂O·2B₂O₃, xMgO·yB₂O₃·zH₂O, TiO₂, ZrO₂, ZnO, Ti₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, CeO₂, B₂O₃, B₂O, SrBi₄Ti₄O₁₅, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe₂O₃, BaTiO₃, γ-LiAlO₂, tamis moléculaires et zéolites (par exemple, d'aluminosilicate, de silice mésoporeuse), céramiques de sulfures (comme Li₇P₃S₁₁), vitrocéramiques (tel que LIPON, etc.), et autres céramiques, ainsi que leurs combinaisons.
9. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le composé inorganique est sous forme de particules (par exemple, sphériques, en bâtonnets, en aiguilles, etc.).
10. L'électrode de la revendication 9, dans laquelle les particules du composé inorganique comprennent en outre des groupements organiques greffés à leur surface de façon covalente, par exemple, lesdits groupements étant choisis parmi des groupements réticulables (tels des groupements organiques comprenant des fonctions acrylates, méthacrylates, vinyles, glycidyl, mercapto, etc.), des groupements aryles, des groupements oxyde d'alkylène ou poly(oxyde d'alkylène), et autres groupements organiques.
11. L'électrode de la revendication 9 ou 10, dans laquelle les particules du composé inorganique ont une petite surface spécifique (par exemple, moins de 80 m²/g, ou moins de 40 m²/g).

12. L'électrode de la revendication 11, dans laquelle le composé inorganique est présent dans la couche mince à une concentration entre environ 65 % et environ 90 % en masse, ou entre environ 70% et environ 85% en masse.
13. L'électrode de la revendication 9 ou 10, dans laquelle les particules du composé inorganique ont une grande surface spécifique (par exemple, de 80 m²/g et plus, ou de 120 m²/g et plus).
14. L'électrode de la revendication 13, dans laquelle le composé inorganique est présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 65 % en masse, ou entre environ 45% et environ 55% en masse.
15. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle l'épaisseur moyenne de la couche mince se situe entre environ 0,5 µm et environ 10µm, ou entre environ 1µm et environ 10µm, ou entre environ 2µm et environ 8µm, ou entre environ 2µm et environ 7µm, ou entre 2µm et environ 5µm.
16. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle le polymère solvant réticulé est choisi parmi les polymères polyéthers linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO), les poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, et comprenant des unités réticulées provenant de fonctions réticulables (telles que les fonctions acrylates, methacrylates, vinyles, glycidyles, mercapto, etc.).
17. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle la couche mince comprend en outre un sel de lithium.
18. L'électrode de la revendication 17, dans laquelle le sel de lithium est choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-

imidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), le tétrafluoroborate de lithium (LiBF₄), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium (LiNO₃), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium (LiClO₄), l'hexafluoroarsénate de lithium (LiAsF₆), le trifluorométhanesulfonate de lithium (LiSO₃CF₃) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium Li[PF₃(CF₂CF₃)₃] (LiFAP), le tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium Li[B(OCOCF₃)₄] (LiTFAB), le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate de lithium Li[B(C₆O₂)₂] (LBBB), et une
5
10 combinaison de ceux-ci.

19. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 18, comprenant en outre un collecteur de courant en contact avec la deuxième surface du film métallique.

20. Électrode comprenant un film de matériau d'électrode modifié par une
15 couche mince, dans laquelle :

- le film de matériau d'électrode comprend un matériau électrochimiquement actif d'électrode, éventuellement un liant, et éventuellement un matériau conducteur électronique, le film de matériau d'électrode comprenant une première et une deuxième surface; et
- 20 - la couche mince comprend un composé inorganique dans un polymère solvantant réticulé, la couche mince étant disposé sur la première surface du film métallique et ayant une épaisseur moyenne d'environ 10µm ou moins, le composé inorganique étant présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 90 % en masse.

25 21. L'électrode de la revendication 20, dans laquelle le composé inorganique comprend une céramique choisie parmi Al₂O₃, Mg₂B₂O₅, Na₂O·2B₂O₃, xMgO·yB₂O₃·zH₂O, TiO₂, ZrO₂, ZnO, Ti₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, CeO₂, B₂O₃, B₂O, SrBi₄Ti₄O₁₅, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe₂O₃, BaTiO₃, γ-LiAlO₂, tamis moléculaires et zéolites (par exemple, d'aluminosilicate, de silice mésoporeuse),

céramiques de sulfures (comme $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$), vitrocéramiques (tel que LIPON, etc.), et autres céramiques, ainsi que leurs combinaisons.

22. L'électrode de la revendication 20 ou 21, dans laquelle le composé inorganique est sous forme de particules (par exemple, sphériques, en bâtonnets, en aiguilles, etc.).

23. L'électrode de la revendication 22, dans laquelle les particules du composé inorganique comprennent en outre des groupements organiques greffés à leur surface de façon covalente, par exemple, lesdits groupements étant choisis parmi des groupements réticulables (tels des groupements organiques comprenant des fonctions acrylates, méthacrylates, vinyles, glycidyl, mercapto, etc.), des groupements aryles, des groupements oxyde d'alkylène ou poly(oxyde d'alkylène), et autres groupements organiques.

24. L'électrode de la revendication 22 ou 23, dans laquelle les particules du composé inorganique ont une petite surface spécifique (par exemple, moins de 80 m^2/g , ou moins de 40 m^2/g).

25. L'électrode de la revendication 24, dans laquelle le composé inorganique est présent dans la couche mince à une concentration entre environ 65 % et environ 90 % en masse, ou entre environ 70% et environ 85% en masse.

26. L'électrode de la revendication 22 ou 23, dans laquelle les particules du composé inorganique ont une grande surface spécifique (par exemple, de 80 m^2/g et plus, ou de 120 m^2/g et plus).

27. L'électrode de la revendication 26, dans laquelle le composé inorganique est présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 65 % en masse, ou entre environ 45% et environ 55% en masse.

28. L'électrode de l'une quelconque des revendications 20 à 27, dans laquelle l'épaisseur moyenne de la couche mince se situe entre environ 0,5 μm et environ

10µm, ou entre environ 1µm et environ 10µm, ou entre environ 2µm et environ 8µm, ou entre environ 2µm et environ 7µm, ou entre 2µm et environ 5µm.

29. L'électrode de l'une quelconque des revendications 20 à 28, dans laquelle le polymère solvatant réticulé est choisi parmi les polymères polyéthers linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO), les poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, et comprenant des unités réticulées provenant de fonctions réticulables (telles que les fonctions acrylates, methacrylates, vinyles, glycidyles, mercapto, etc.).

30. L'électrode de l'une quelconque des revendications 20 à 29, dans laquelle la couche mince comprend en outre un sel de lithium.

31. L'électrode de la revendication 30, dans laquelle le sel de lithium est choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyanoimidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium (LiNO_3), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium (LiClO_4), l'hexafluoroarsénate de lithium (LiAsF_6), le trifluorométhanesulfonate de lithium (LiSO_3CF_3) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP), le tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB), le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate de lithium $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB), et une combinaison de ceux-ci.

32. L'électrode de l'une quelconque des revendications 20 à 31, comprenant en outre un collecteur de courant en contact avec la deuxième surface du film de matériau d'électrode.

33. L'électrode de l'une quelconque des revendications 20 à 32, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif d'électrode est choisi parmi les phosphates de métaux, les phosphates de métaux lithiés, les oxydes de métaux, et les oxydes de métaux lithiés.

34. L'électrode de l'une quelconque des revendications 20 à 32, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif d'électrode est $\text{LiM}'\text{PO}_4$ où M' est Fe, Ni, Mn, Co, ou une combinaison de ceux-ci, LiV_3O_8 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$, LiV_2O_5 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}''\text{O}_2$, où M'' est Mn, Co, Ni, ou une combinaison de ceux-ci (tel que le NMC, $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$), $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$ (où M''' est Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, ou une combinaison de ceux-ci), du soufre, du sélénium ou de l'iode élémentaire, du fluorure de fer(III), du fluorure de cuivre(II), de l'iodure de lithium, des matériaux actifs à base de carbone comme le graphite, des matériaux actifs de cathode organique (comme le polyimide, poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylate) (PTMA), pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate de tétra-lithium (PTCLi_4), dianhydride naphthalène-1,4,5,8-tétracarboxylique (NTCDA), dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA), dicarboxylates π -conjugués, et anthraquinone), ou une combinaison de deux ou plus de ces matériaux lorsqu'ils sont compatibles entre eux.

35. L'électrode de l'une quelconque des revendications 20 à 34, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif d'électrode positive est sous forme de particules éventuellement enrobées (par exemple, de polymère, de céramique, de carbone ou d'une combinaison de deux ou plus de ceux-ci).

36. Composante électrode-électrolyte comprenant une électrode telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 35 et un électrolyte solide.

37. La composante électrode-électrolyte de la revendication 36, dans laquelle l'électrolyte solide comprend au moins un polymère solvatant et un sel de lithium.

38. La composante électrode-électrolyte de la revendication 37, dans laquelle le polymère solvatant de l'électrolyte est choisi parmi les polymères polyéthers
5 linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO), et comprenant éventuellement des unités réticulables), les poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, le
10 polymère solvatant étant éventuellement réticulés.

39. La composante électrode-électrolyte de la revendication 37 ou 38, dans laquelle le sel de lithium est choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-
15 imidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium (LiNO_3), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium (LiClO_4), l'hexafluoroarsénate de lithium
20 (LiAsF_6), le trifluorométhanesulfonate de lithium (LiSO_3CF_3) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP), le tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB), le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate de lithium $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB), et une combinaison de ceux-ci.

25 40. La composante électrode-électrolyte de l'une quelconque des revendications 36 à 39, dans laquelle l'électrolyte solide comprend une céramique.

41. Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans laquelle l'électrode négative est telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 19.

42. Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans laquelle l'électrode positive est telle que définie à l'une quelconque des revendications 20 à 35.

43. Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans laquelle l'électrode négative est telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 19 et l'électrode positive est telle que définie à l'une quelconque des revendications 20 à 35.

44. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 41 à 43, dans laquelle l'électrolyte solide comprend au moins un polymère solvant et un sel de lithium.

45. Cellule électrochimique de la revendication 44, dans laquelle le polymère solvant de l'électrolyte est choisi parmi les polymères polyéthers linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO), et comprenant éventuellement des unités réticulables), les poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, le polymère solvant étant éventuellement réticulés.

46. Cellule électrochimique de la revendication 44 ou 45, dans laquelle le sel de lithium est choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyanoimidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium (LiNO_3), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium (LiClO_4), l'hexafluoroarsénate de lithium (LiAsF_6), le trifluorométhanesulfonate de lithium (LiSO_3CF_3) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP), le

tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB), le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate de lithium $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB), et une combinaison de ceux-ci.

47. Cellule électrochimique de la revendication 46, dans laquelle l'électrolyte
5 solide comprend une céramique.

48. Accumulateur électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique telle que définie à l'une quelconque des revendications 41 à 47.

49. Accumulateur électrochimique selon la revendication 48, dans lequel ledit
10 accumulateur électrochimique est une batterie au lithium ou une batterie lithium-ion.

50. Utilisation d'un accumulateur électrochimique selon la revendication 48 ou 49, dans des appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les appareils photo, les tablettes ou les ordinateurs portables, dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

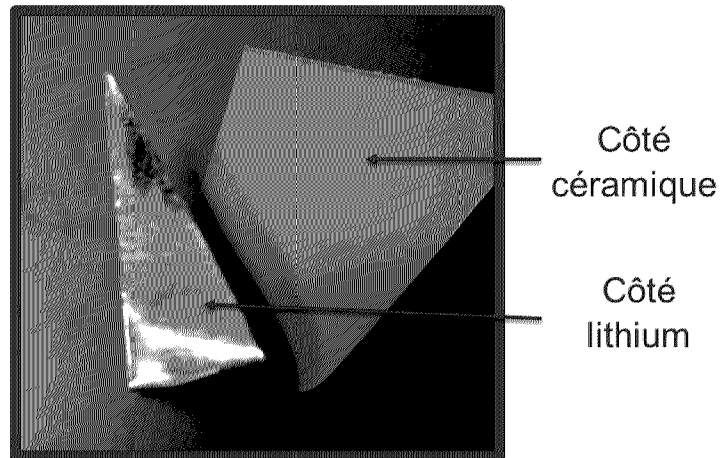


Figure 1

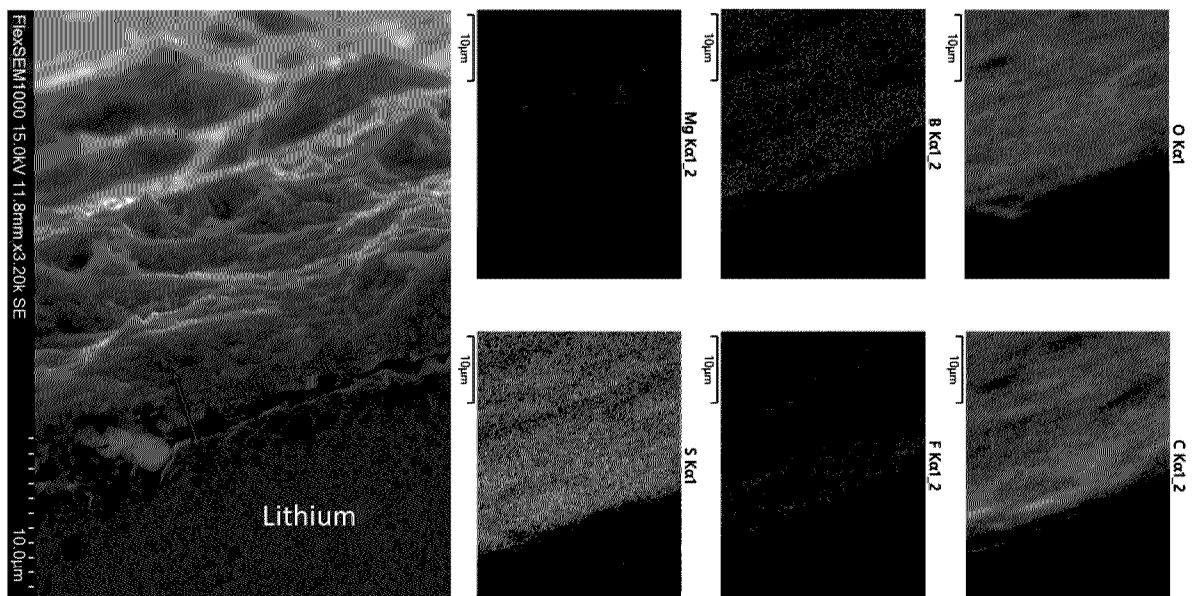


Figure 2

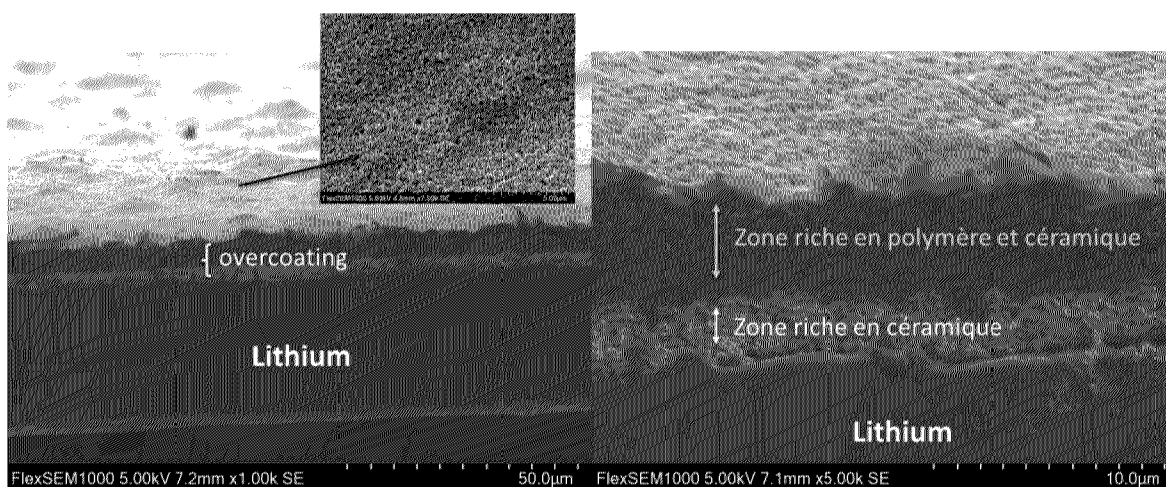


Figure 3

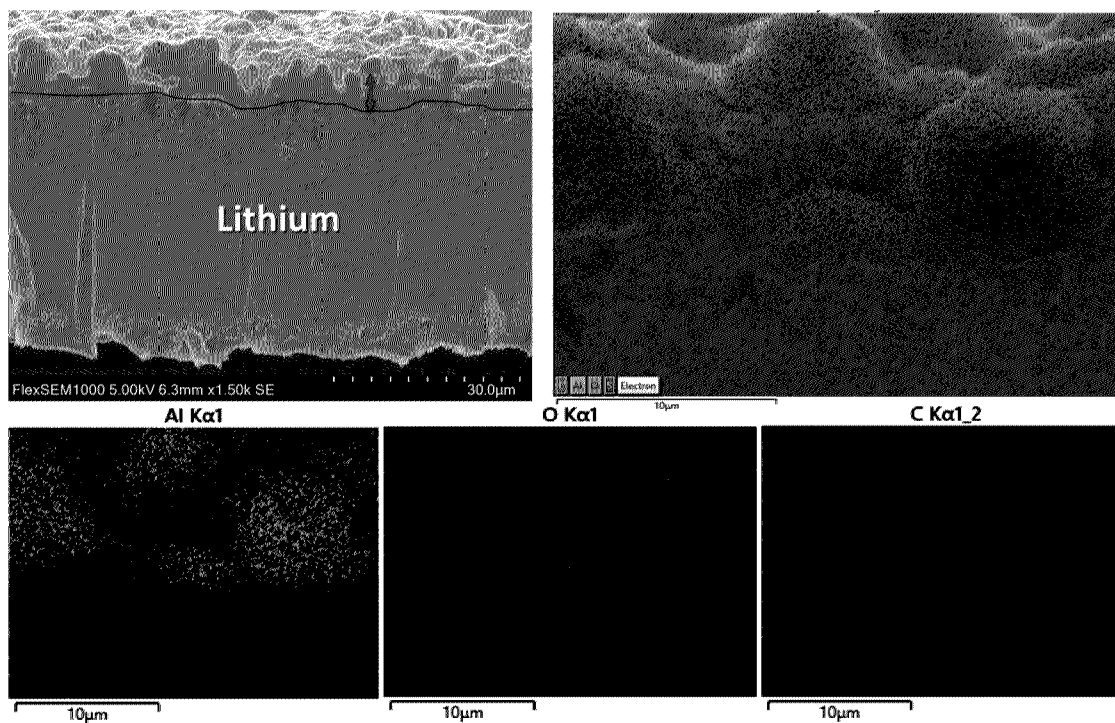


Figure 4

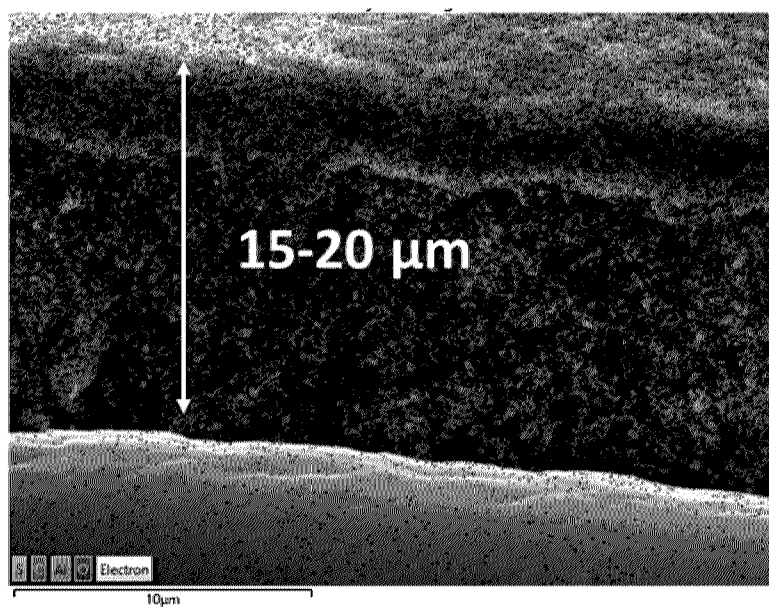
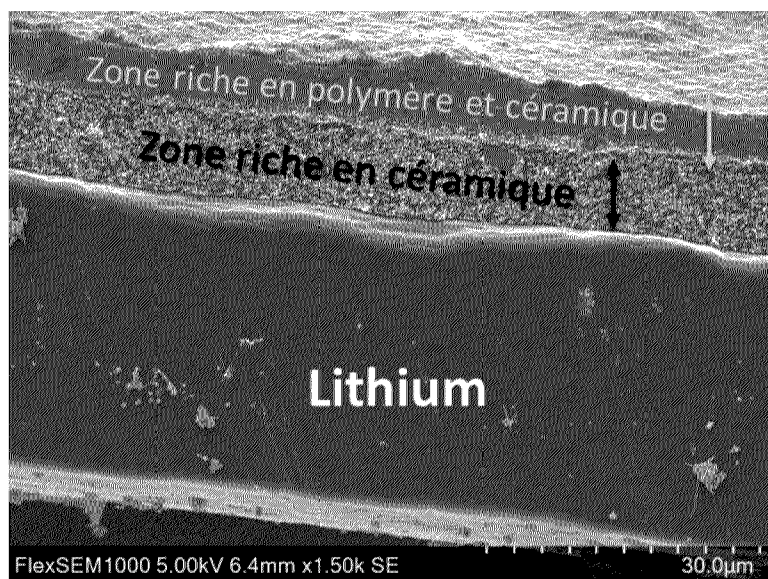


Figure 5

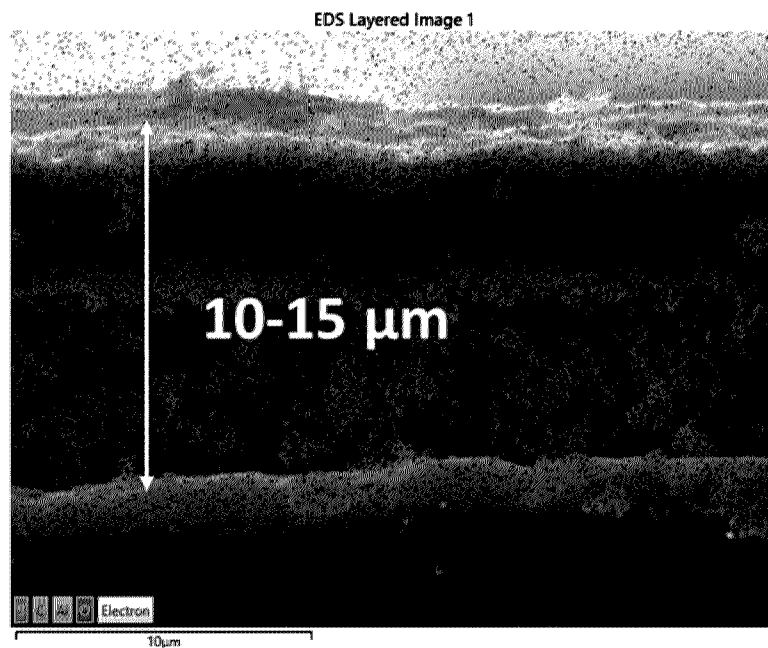
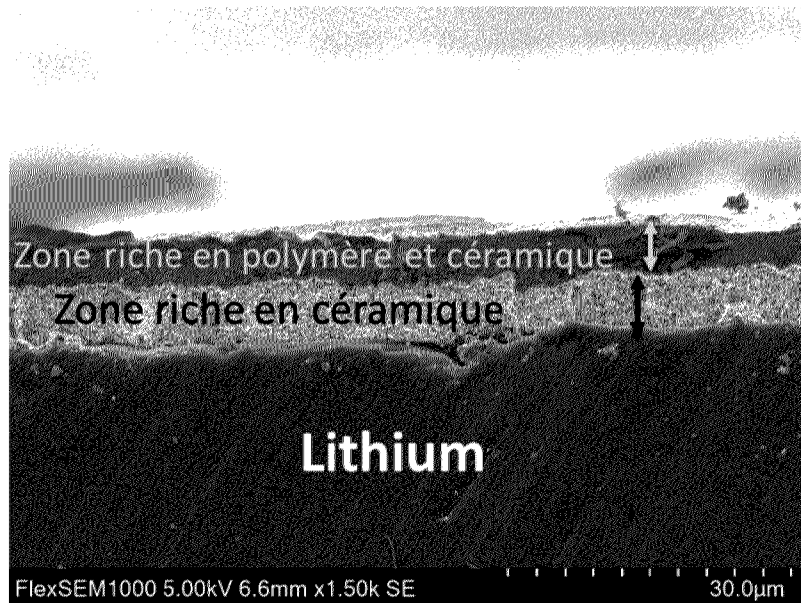


Figure 6

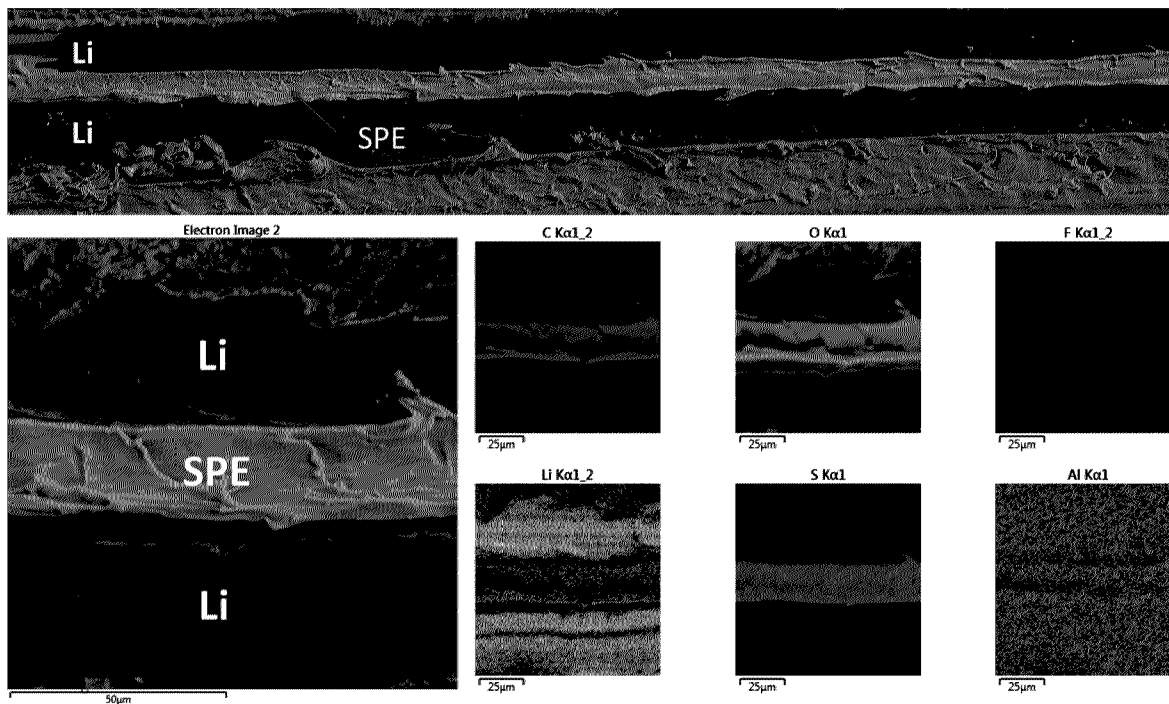


Figure 7

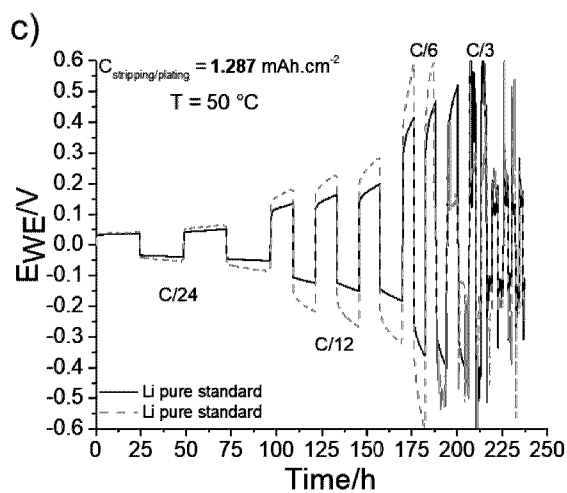
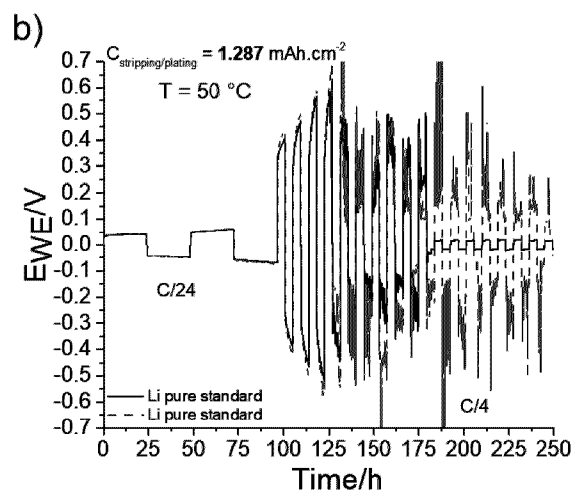
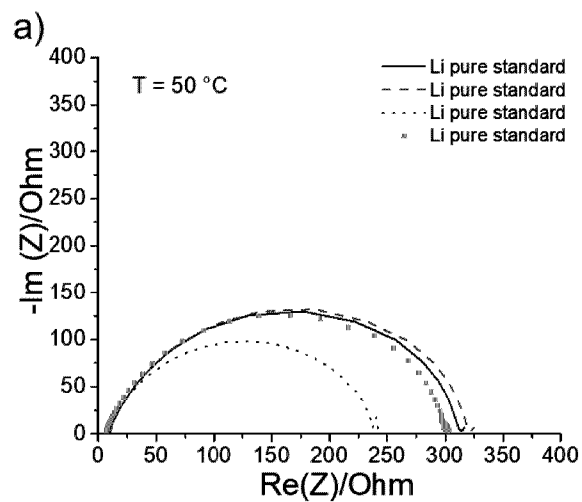


Figure 8

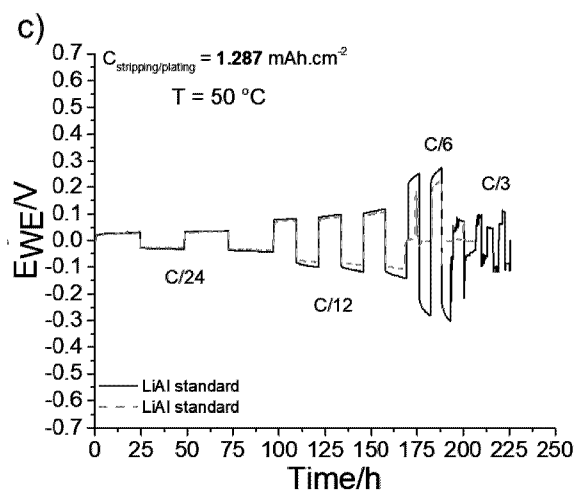
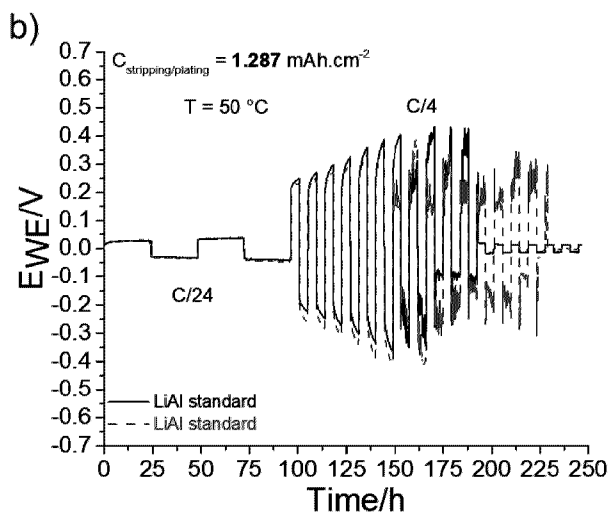
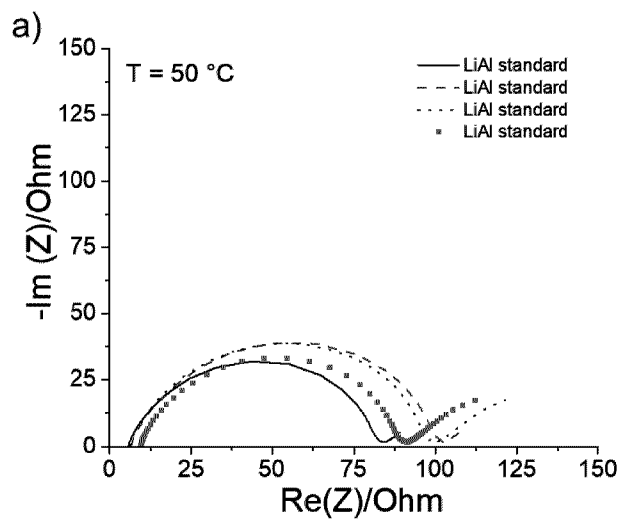


Figure 9

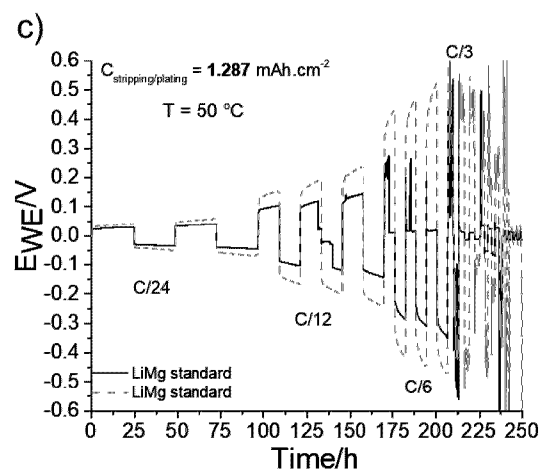
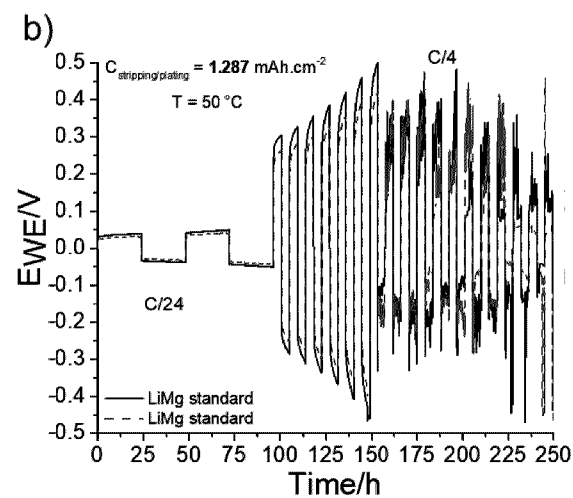
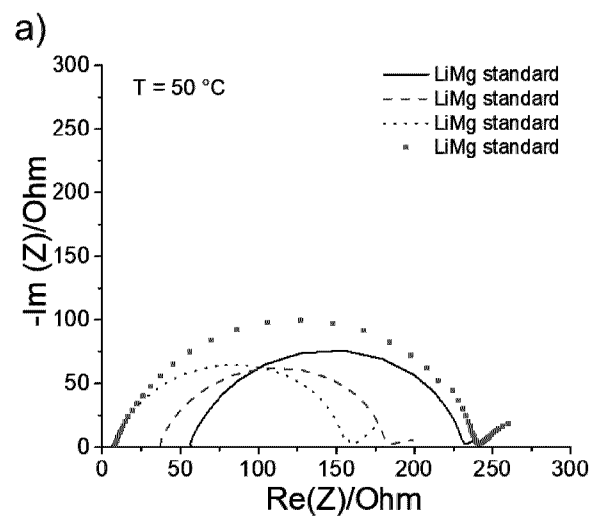


Figure 10

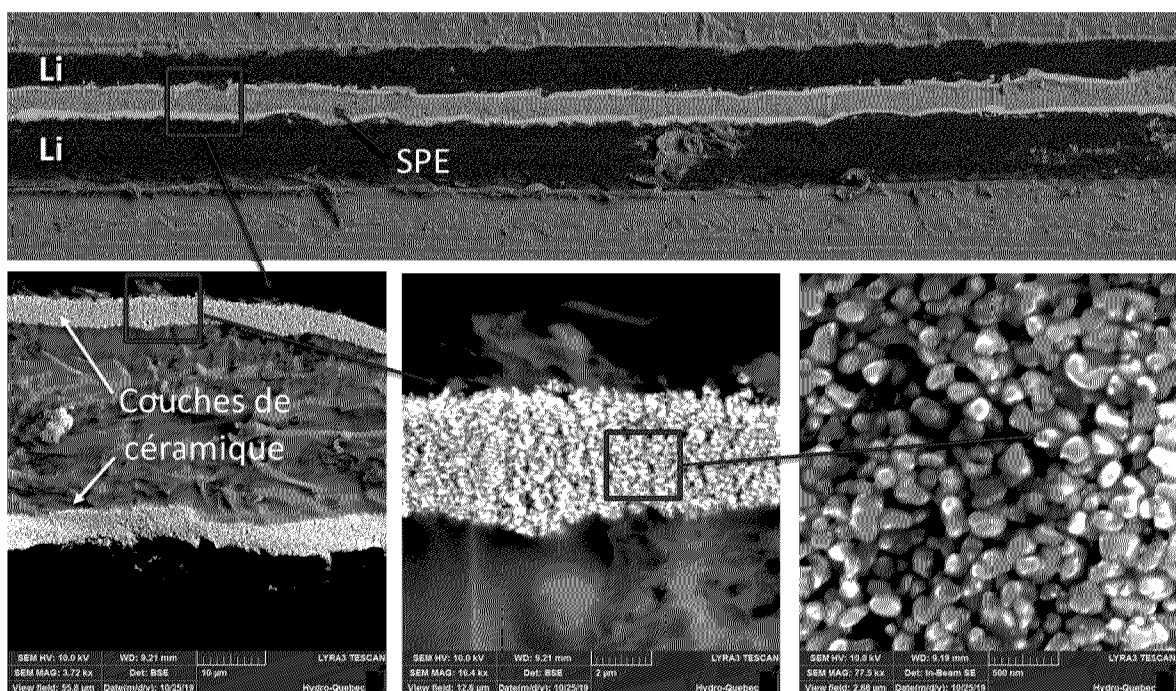


Figure 11

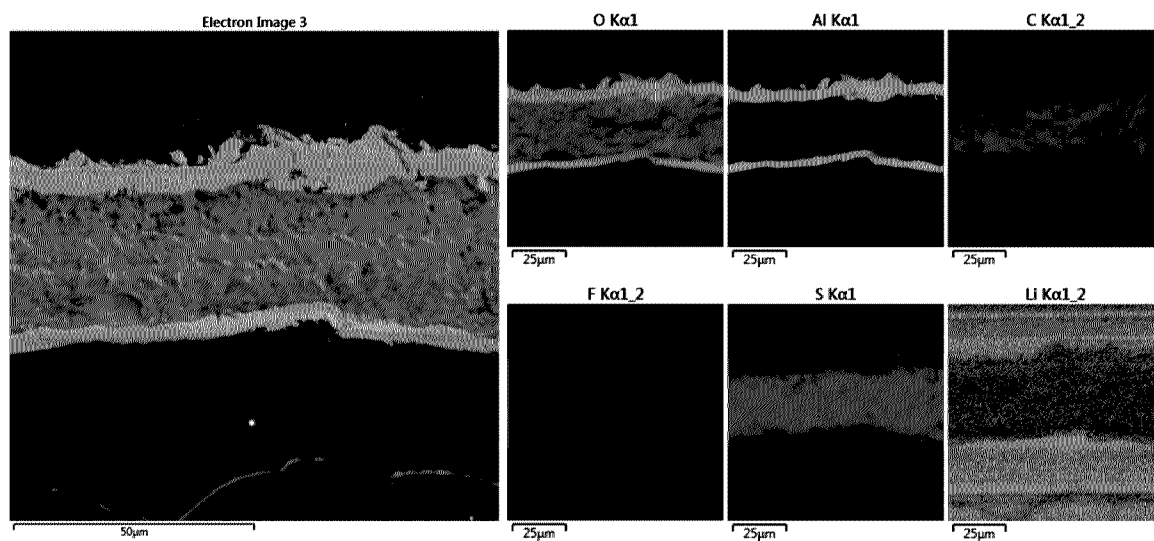


Figure 12

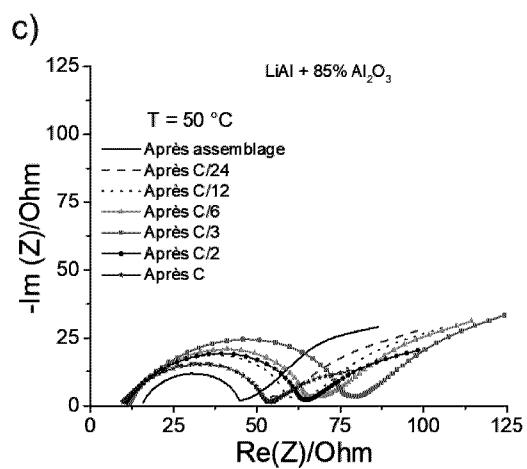
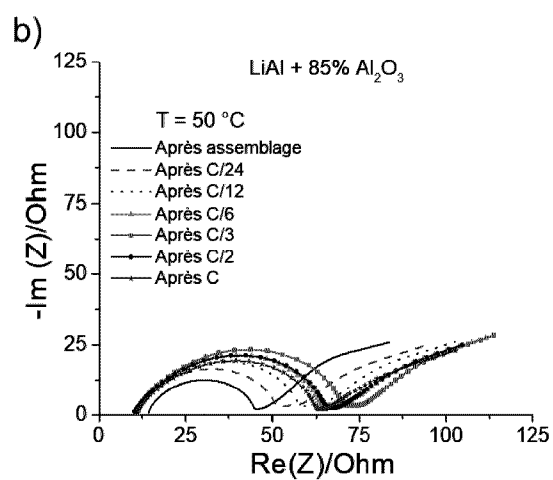
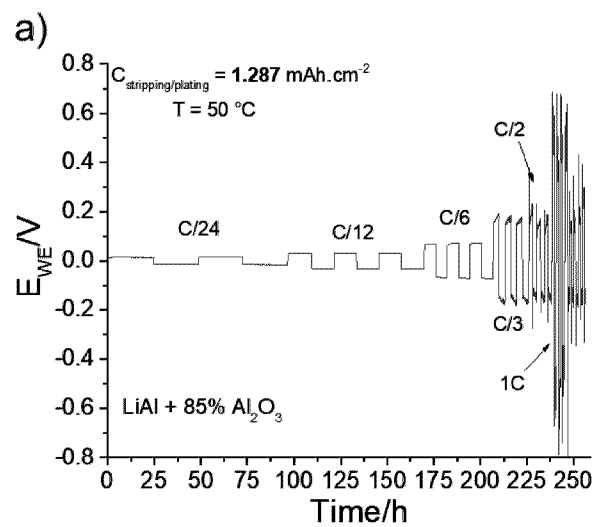


Figure 13

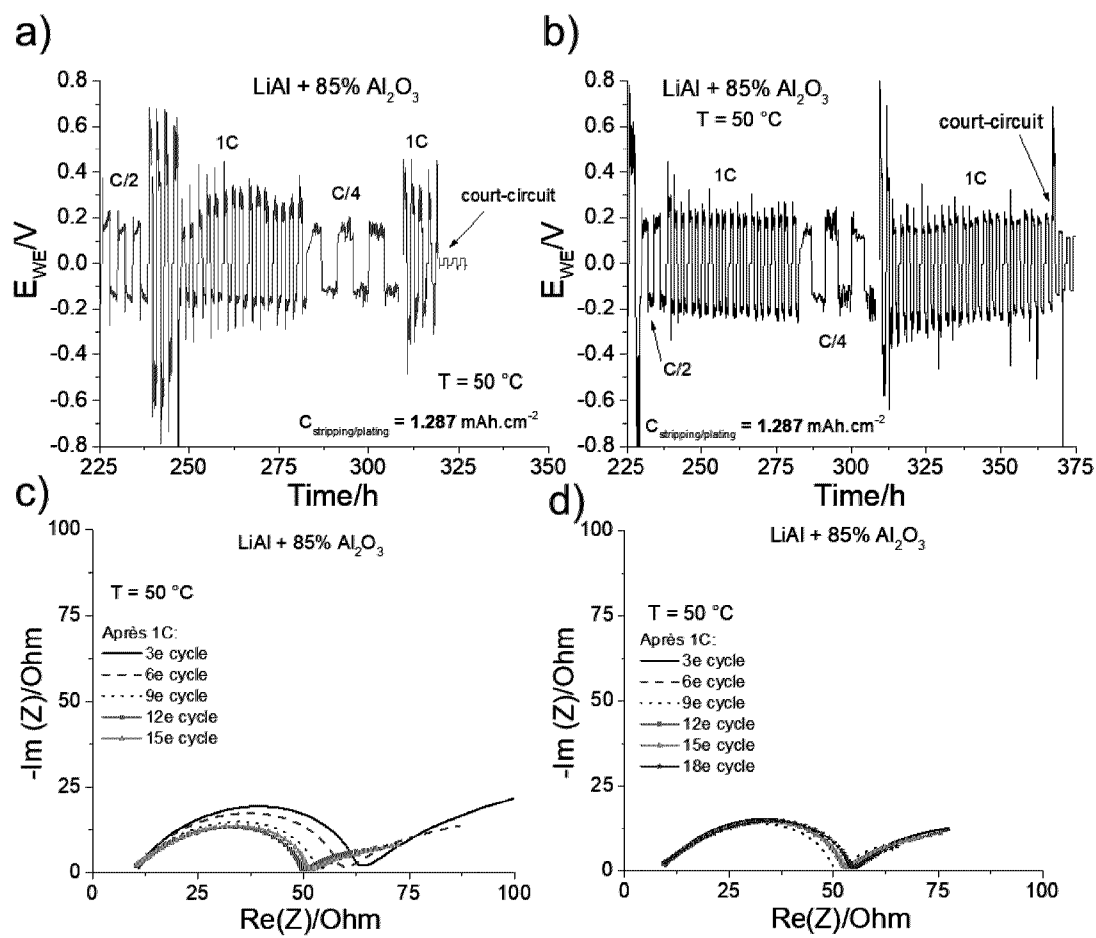


Figure 14

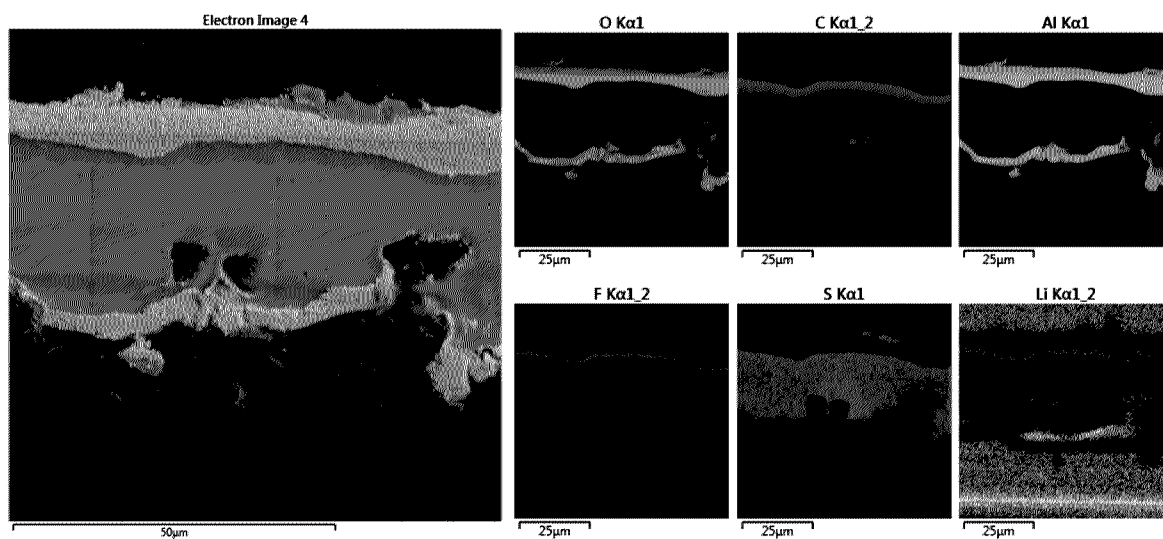


Figure 15

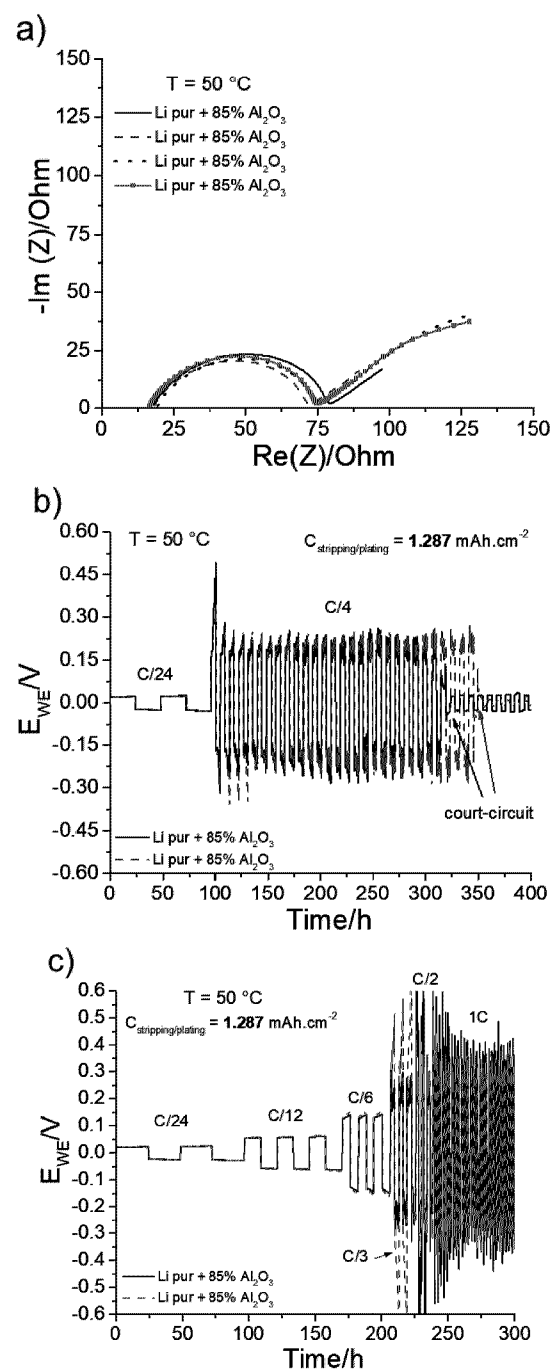


Figure 16

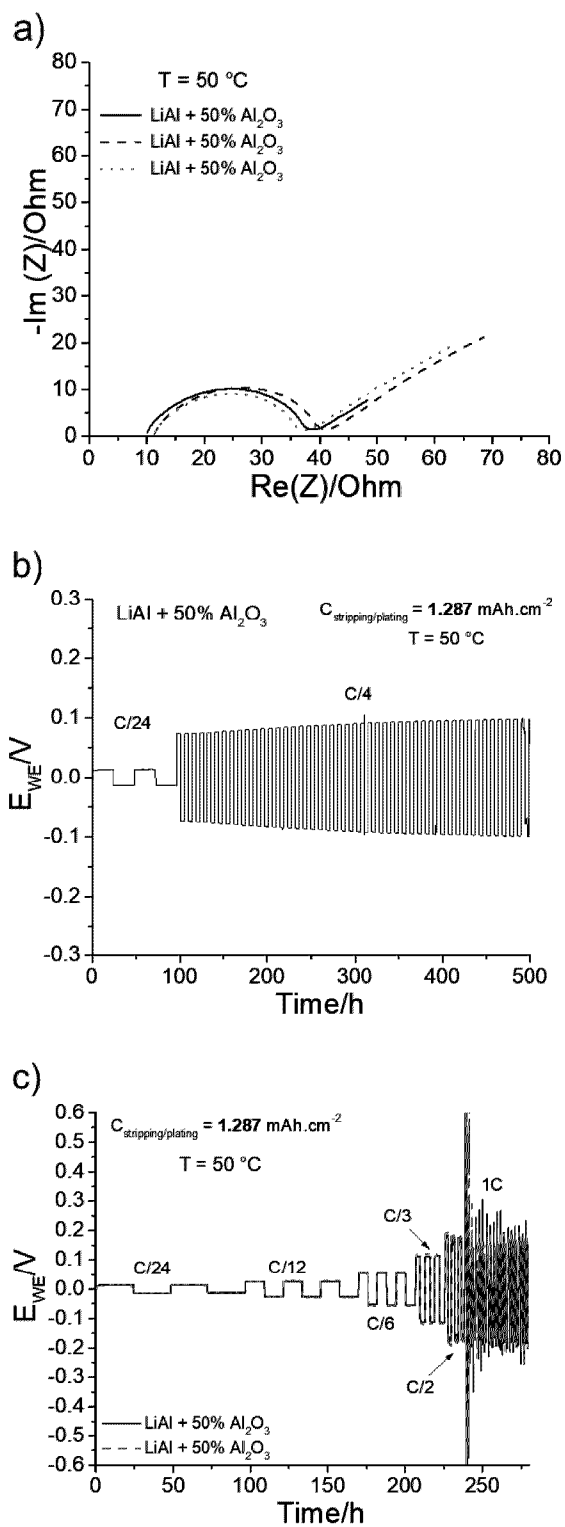


Figure 17

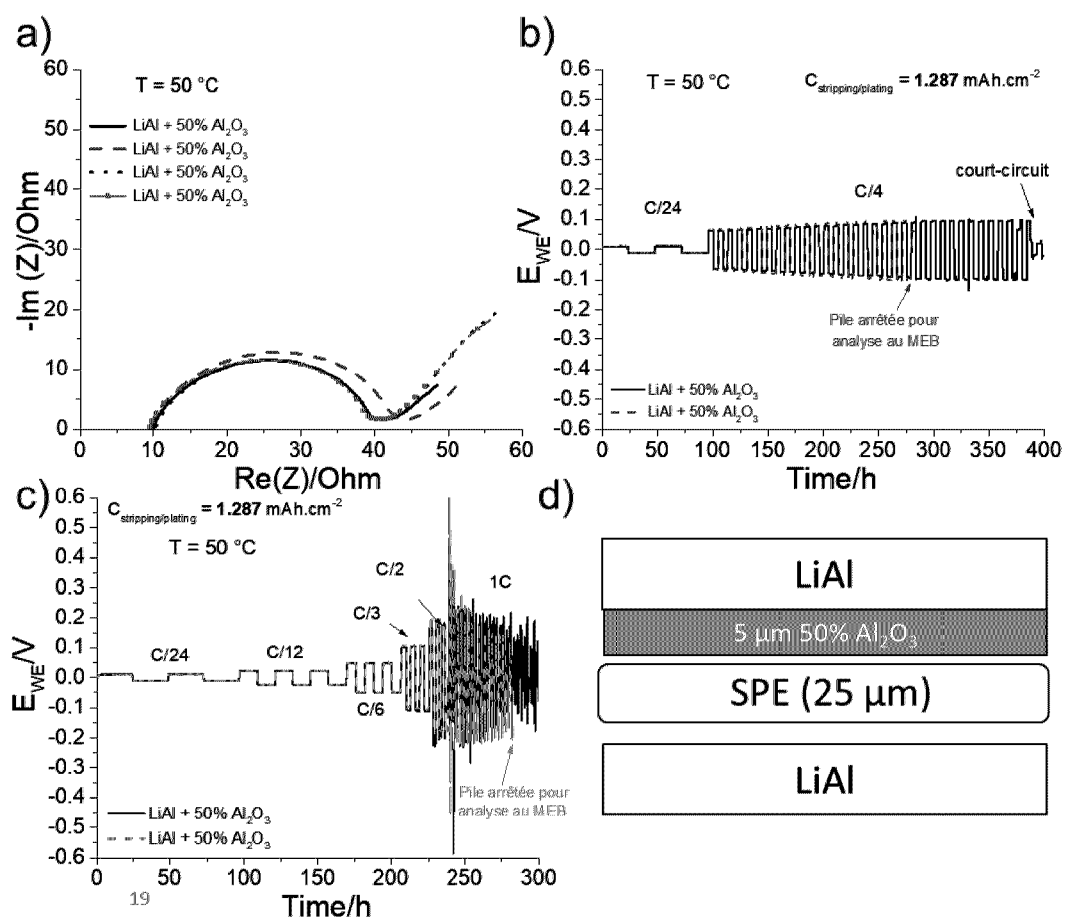


Figure 18

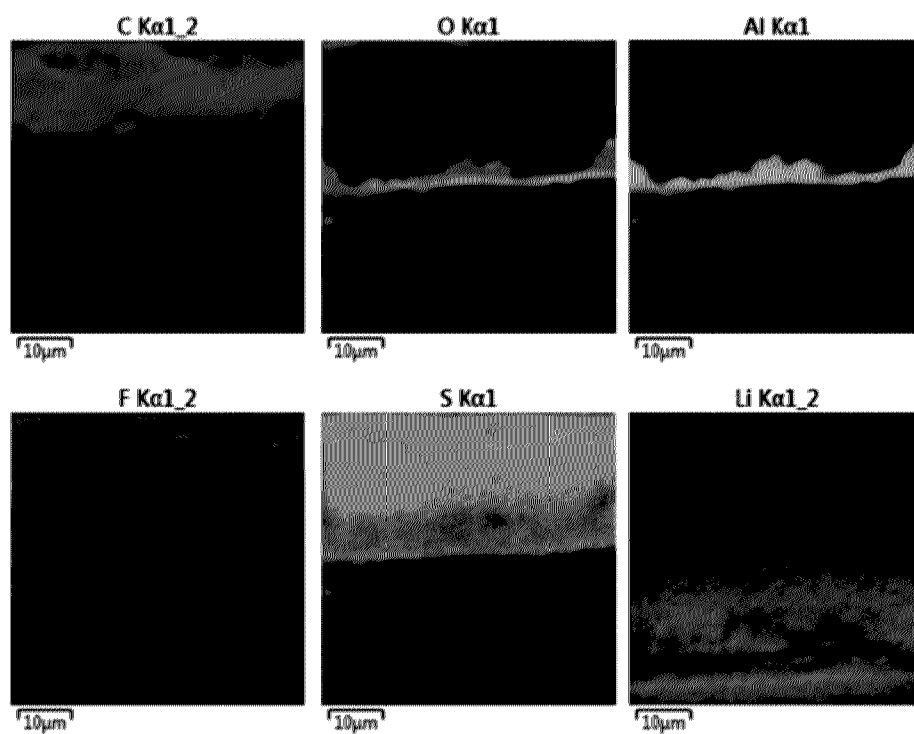
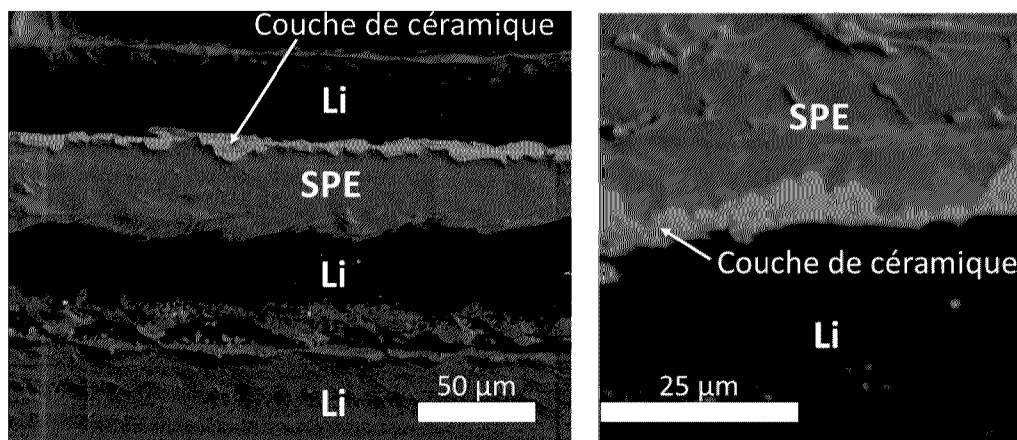


Figure 19

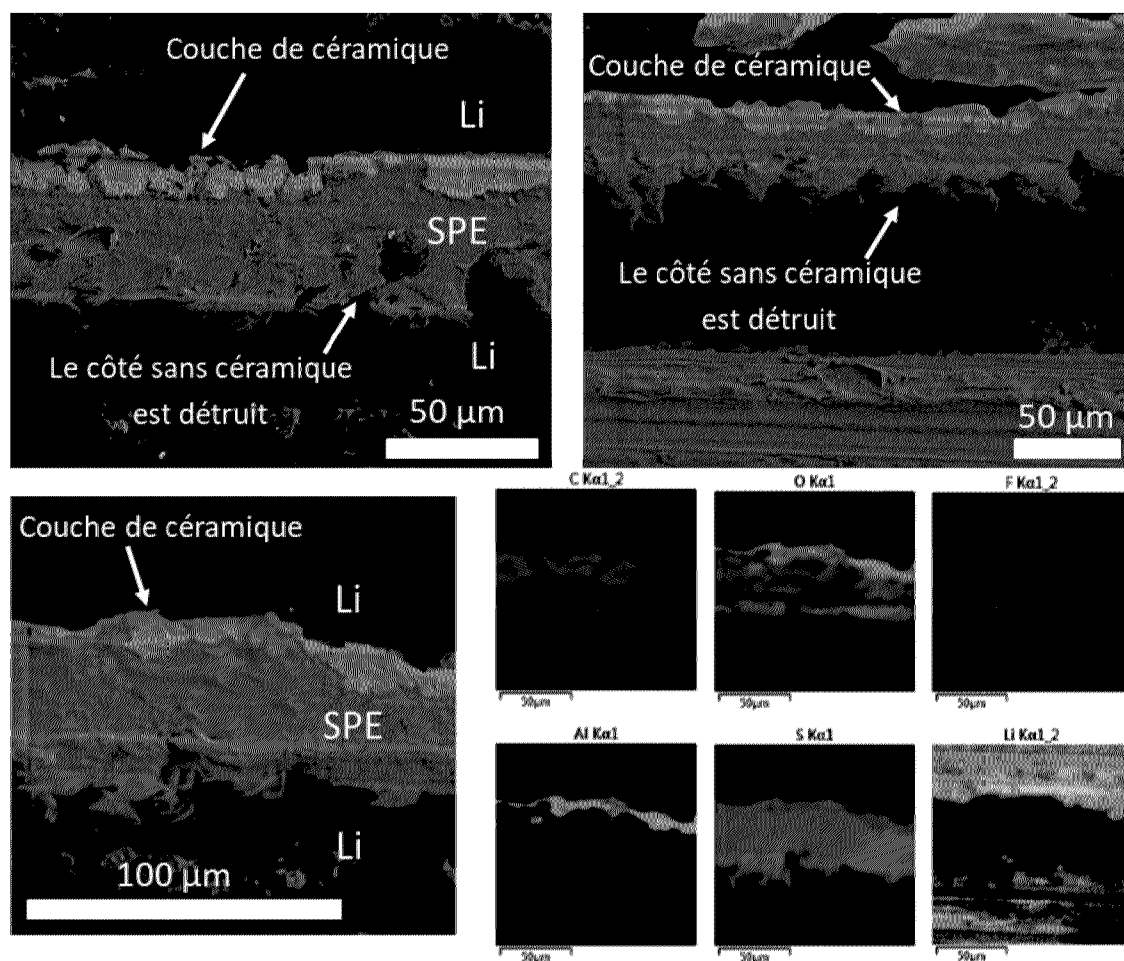


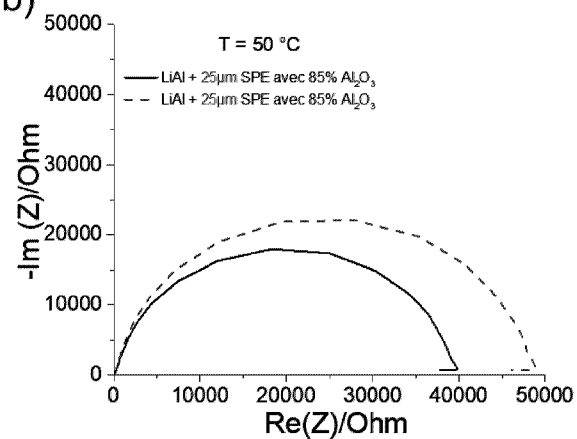
Figure 20

a)

LiAl

25 μm 85% Al_2O_3
LiAl

b)



c)

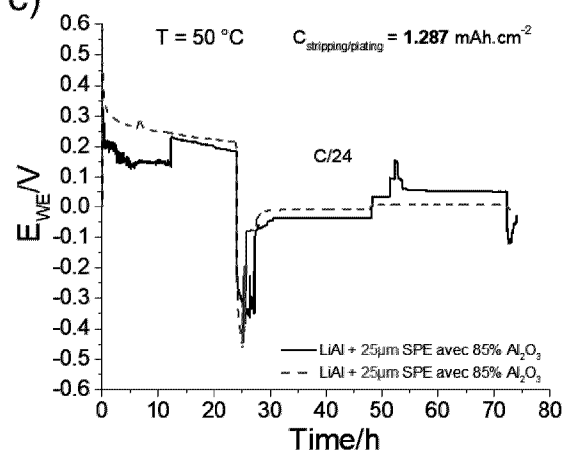


Figure 21

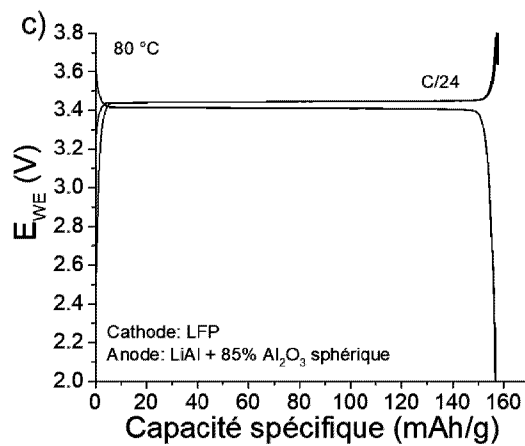
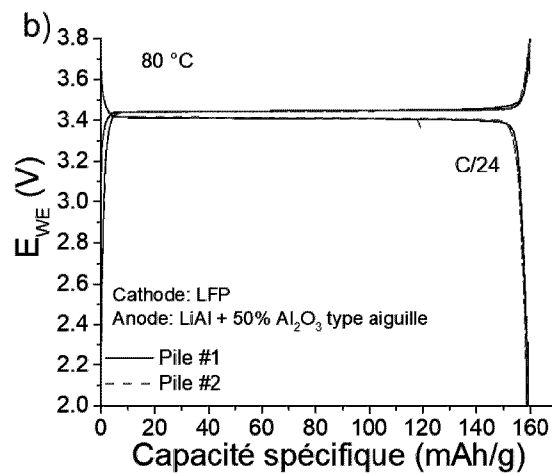
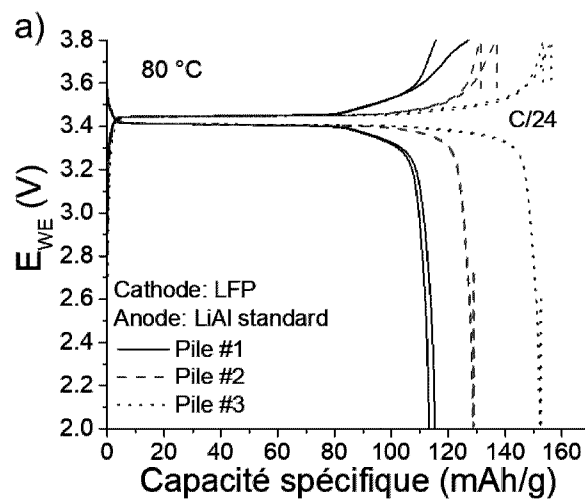


Figure 22

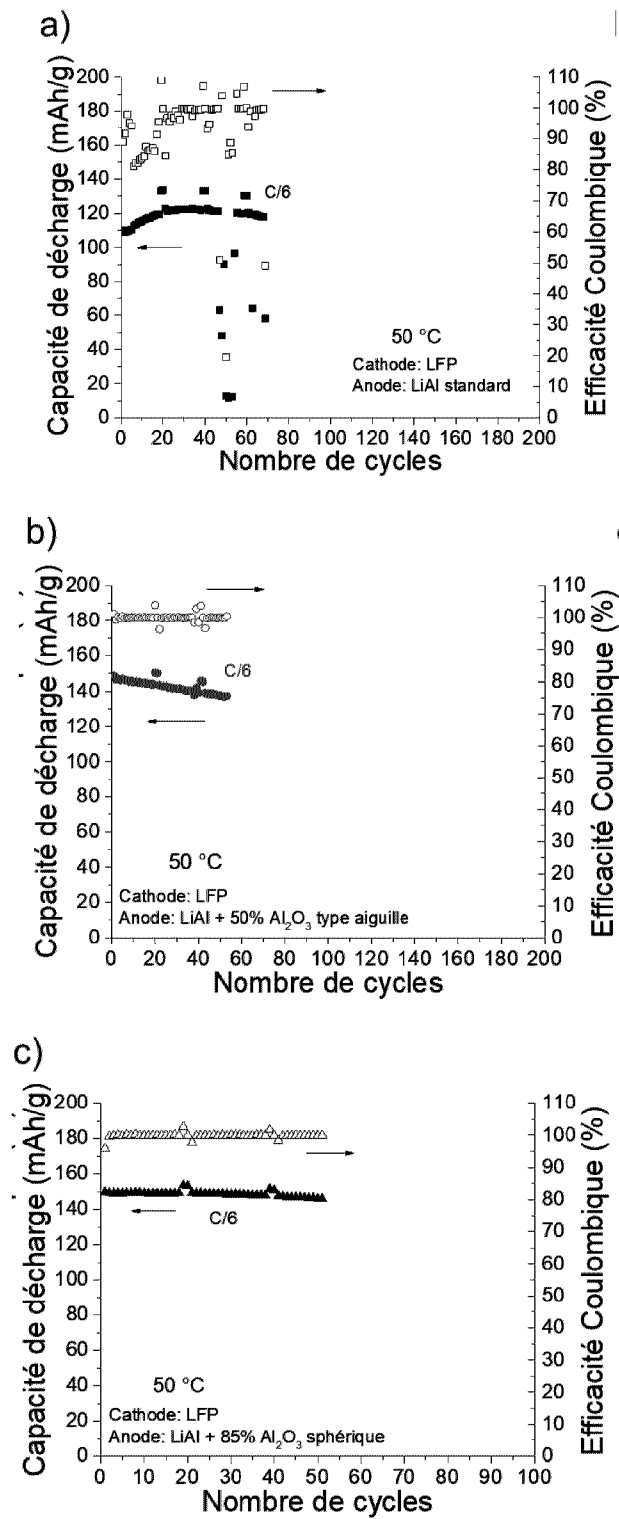


Figure 23

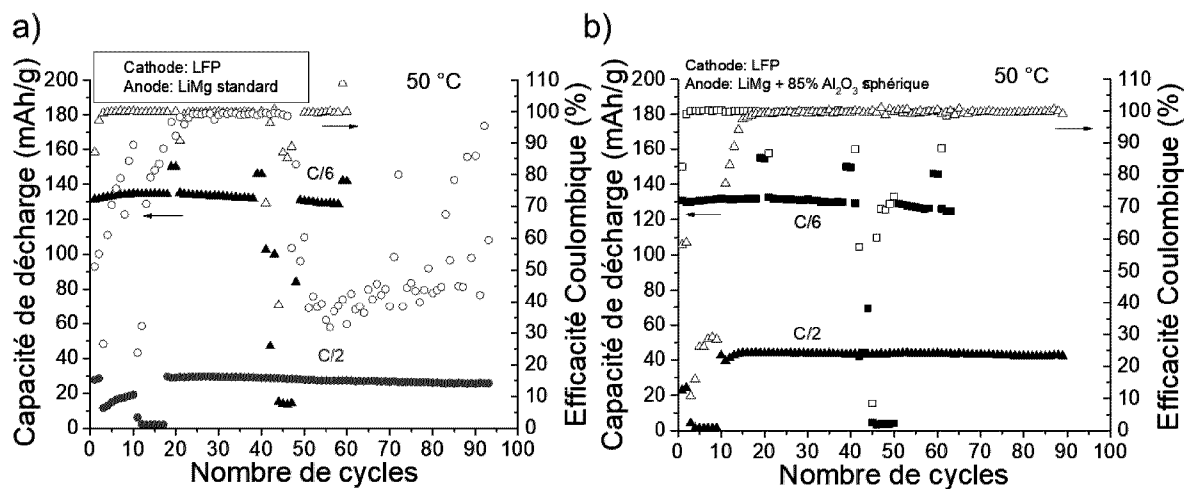


Figure 24

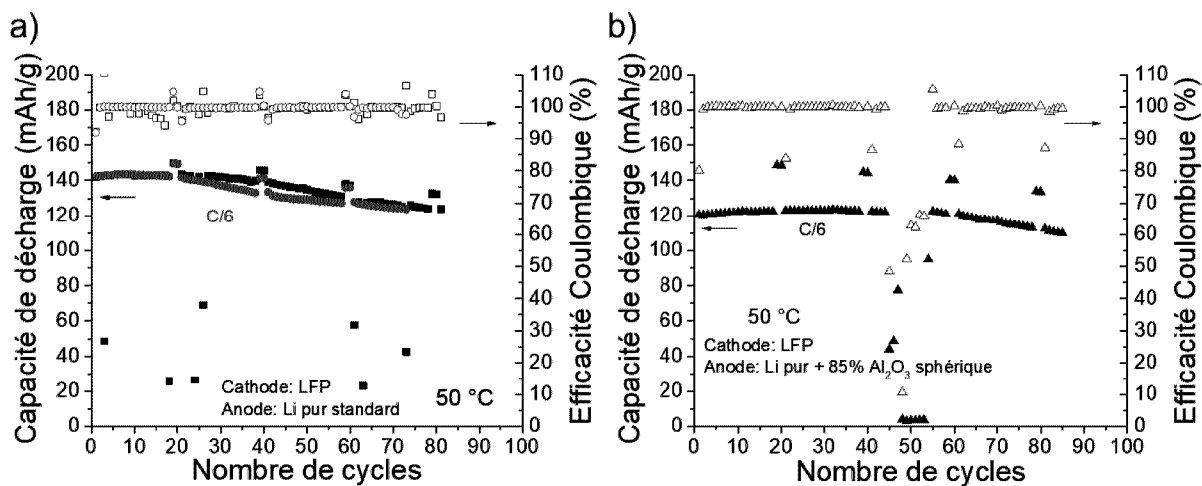


Figure 25

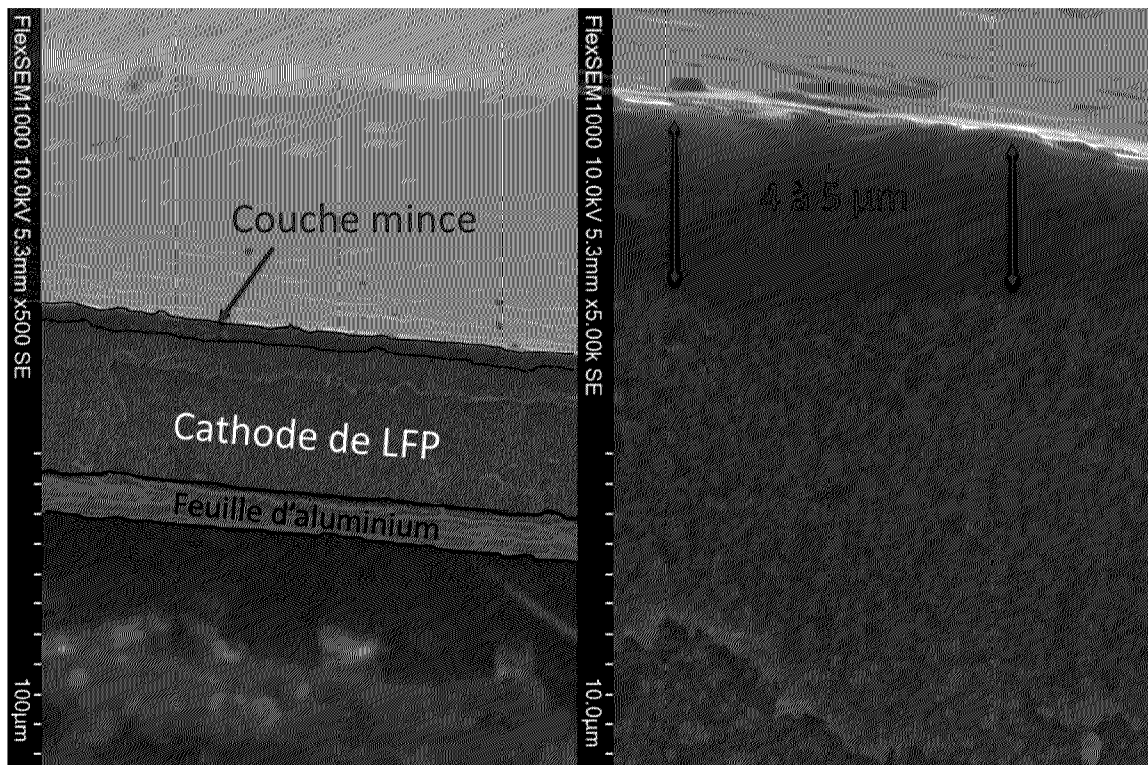


Figure 26

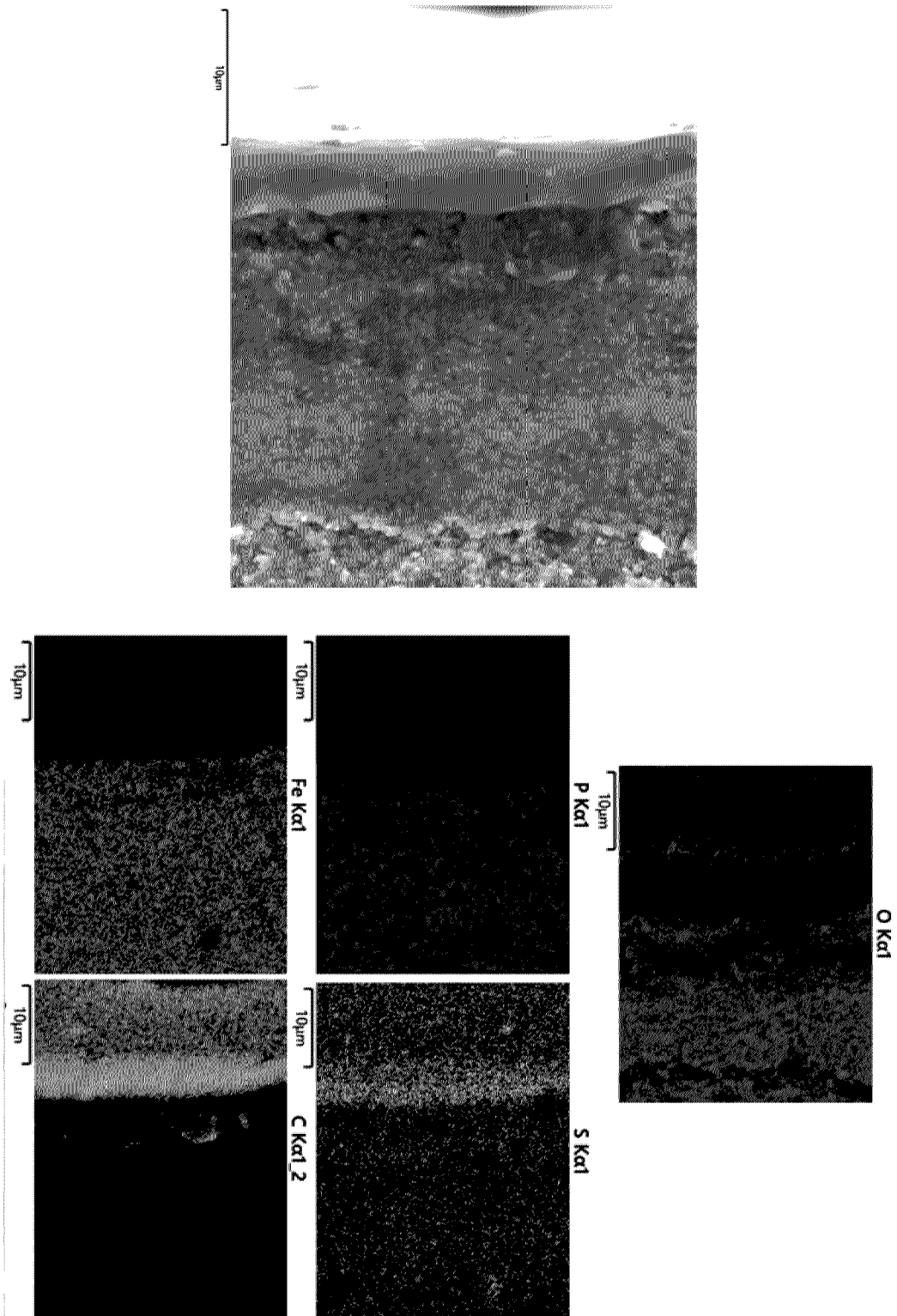


Figure 27

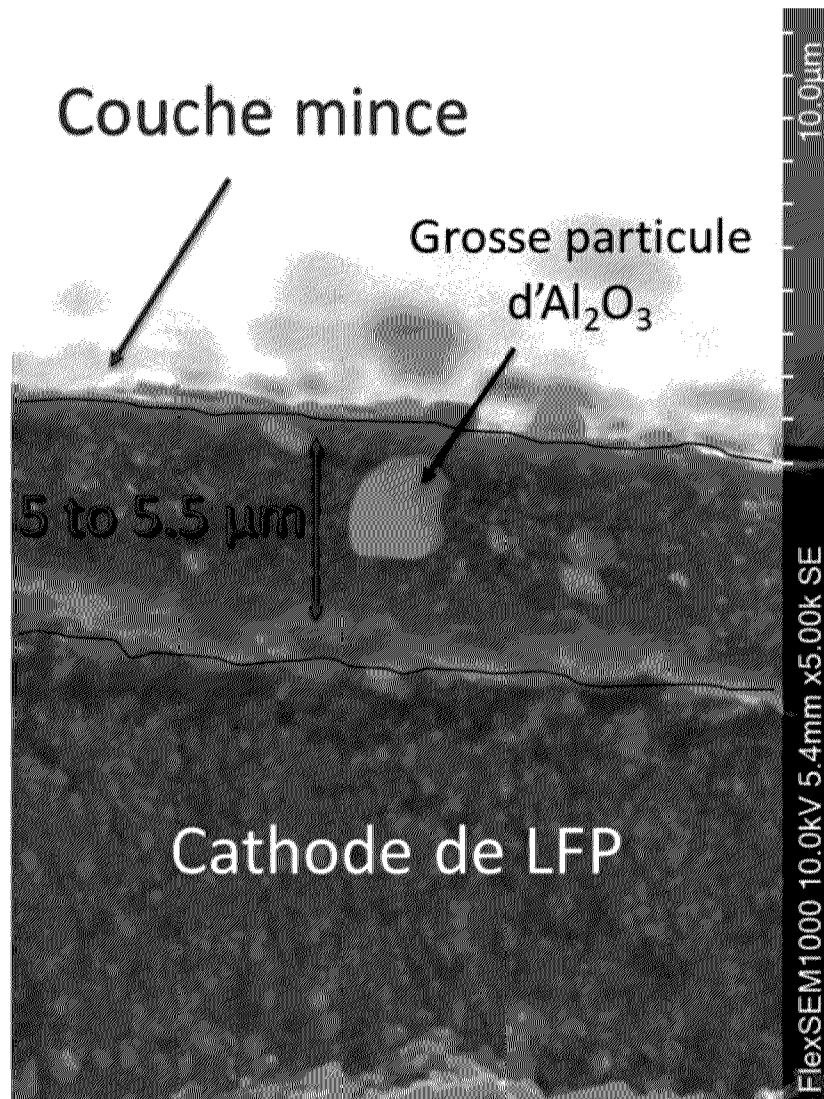


Figure 28

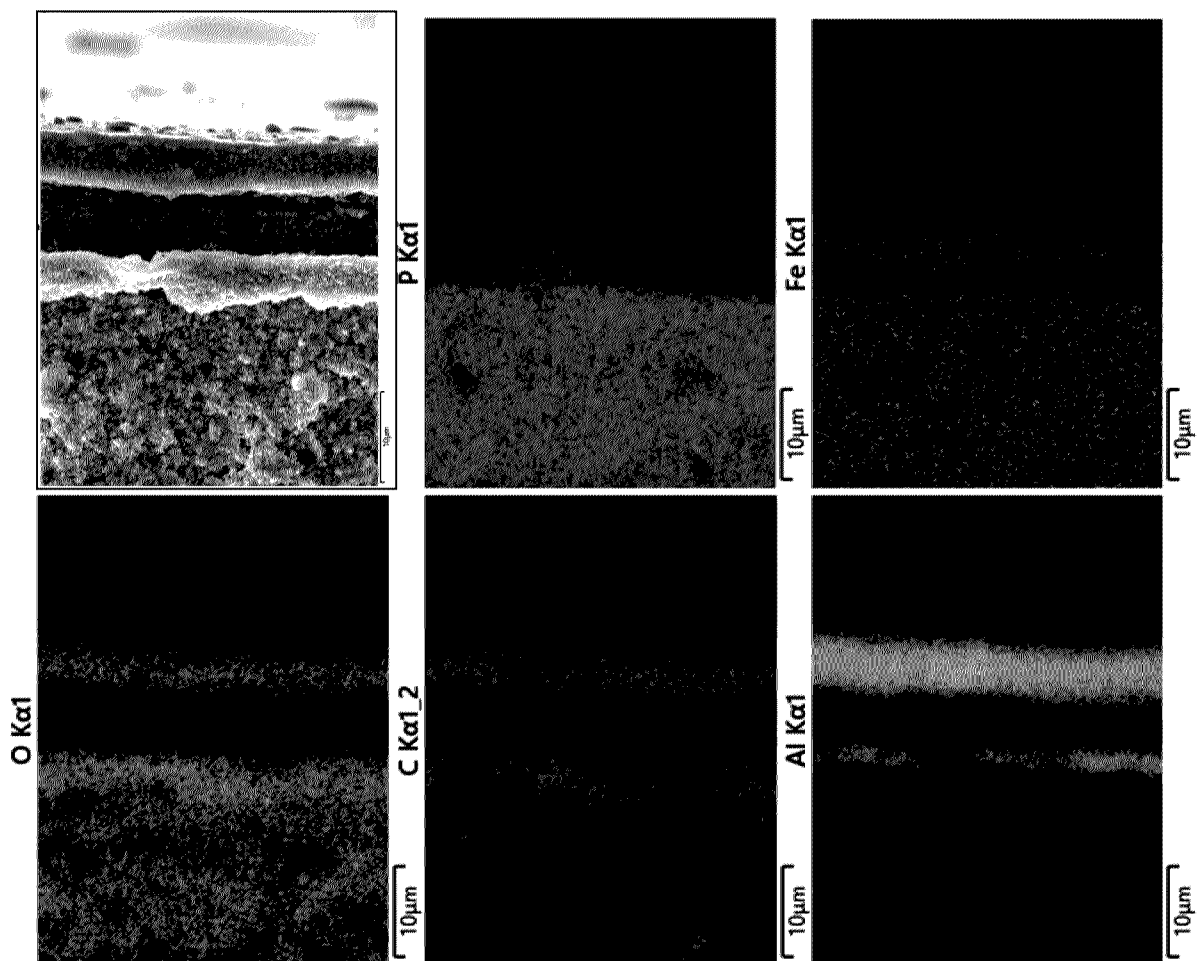


Figure 29

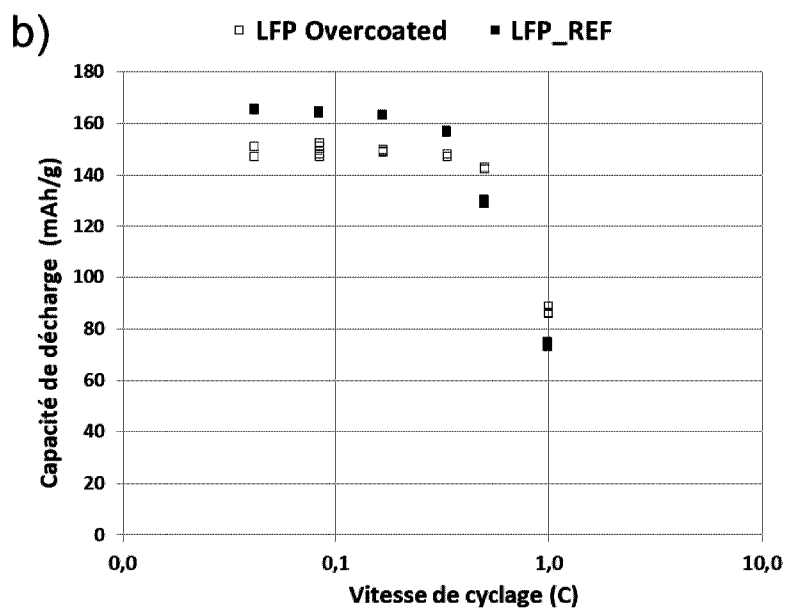
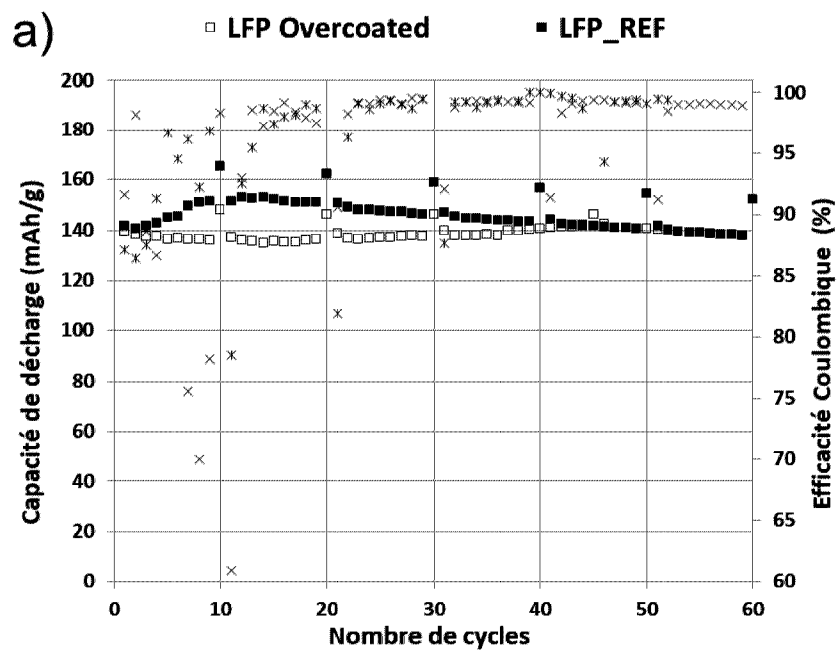


Figure 30