



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **720 397 A2**

(51) Int. Cl.: **H01M 4/13** (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

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

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 001467/2023

(22) Date de dépôt: 21.12.2023

(43) Demande publiée: 28.06.2024

(30) Priorité: 23.12.2022 US 63/435,038

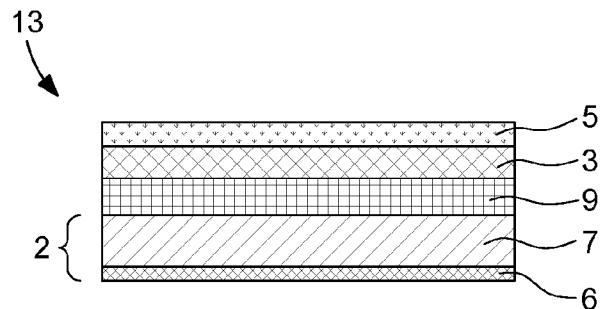
(71) Requérant:
Belenos Clean Power Holding AG, Seevorstadt 6
2502 Biel/Bienne (CH)

(72) Inventeur(s):
Aleš STEFANCIC, 4313 Möhlin (CH)
Gonzalez, José-Antonio, 1007 Lausanne (CH)
Marco CARBONI, 00171 Rome (IT)
Mario El Kazzi, 8003 Zürich (CH)
Tian LIU, 8953 Dietikon (CH)

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

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

(57) La présente invention concerne une anode au lithium métallique (13) pour une pile, comprenant un substrat actif d'anode (2) comprenant du lithium métallique, et une première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) fournie sur une surface du substrat actif d'anode (2), l'anode comprenant en outre un ou plusieurs parmi du Li_2CO_3 , du Li_2O et du LiOH , dans laquelle la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) comprend un premier halogénure de lithium. La présente invention concerne en outre une pile comprenant l'anode au lithium métallique, et un procédé de production de l'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 surface de protection. L'invention concerne en outre des piles comprenant une telle anode au lithium métallique et des procédés de production de celles-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 à une grande densité de courant et à une grande capacité surfacique 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. En outre, la réactivité entre le lithium métallique et l'électrolyte forme du Li inactif également appelé „Li mort“ qui engendre un appauvrissement rapide de la cellule.

[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 structurels 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, 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'interphase 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 $0,5 \cdot 10^6$ et $9 \cdot 10^6$ 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. 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 les piles secondaires. Un autre objectif consiste à proposer une anode au lithium métallique qui est chimiquement stable et/ou qui est mécaniquement robuste et/ou stable, en particulier qui peut résister à une grande contrainte mécanique, à une pression élevée et à un impact fort.

[0009] Un autre objectif consiste à proposer une anode au lithium métallique pour laquelle la pureté du lithium métallique n'est pas essentielle à l'obtention d'excellentes performances.

[0010] Un autre objectif de la présente invention consiste à proposer une pile lithium-ion qui présente une durée de vie de cycle améliorée, c'est-à-dire qui peut résister à un grand nombre de cycles de charge/décharge.

[0011] 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 comprenant du lithium métallique et une première couche de protection d'anode au lithium métallique fournie sur une surface du substrat actif d'anode. L'anode comprend en outre un ou plusieurs parmi du carbonate de lithium (Li_2CO_3), de l'oxyde de lithium (Li_2O) et de l'hydroxyde de lithium (LiOH).

[0012] La couche de protection d'anode au lithium métallique comprend ou est constituée sensiblement d'un premier halogénure de lithium. Avantageusement, le premier halogénure de lithium est de l'iodure de lithium (LiI) ou du fluorure de lithium (LiF).

[0013] Avantageusement, l'anode comprend en outre une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique fournie sur la première couche de protection d'anode au lithium métallique. Avantageusement, la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique comprend ou est constituée sensiblement d'un deuxième halogénure de lithium. Avantageusement, le deuxième halogénure de lithium est du LiI ou du LiF.

[0014] Avantageusement, lorsque la première couche et/ou la deuxième couche, facultative, de protection d'anode au lithium métallique comprennent ou sont constituées sensiblement de LiI, la (les) couche(s) de protection d'anode au lithium métallique respective(s) présente(nt) 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.

[0015] Les inventeurs ont découvert de manière inattendue que lorsque l'épaisseur de la (des) couche(s) de protection comprenant ou constituée(s) sensiblement de LiI dépasse 800 nm, le rendement de piles Li-ion comprenant l'anode inventive respective baisse jusqu'à des valeurs qui sont considérées comme inacceptables. Plus particulièrement, des épaisseurs supérieures à 800 nm peuvent même engendrer un mauvais placage/dépouillage de lithium, ce qui rend la charge/décharge de la pile impossible, ou de très faible qualité, tandis que des épaisseurs inférieures à 800 nm engendrent un excellent placage/dépouillage de lithium.

[0016] Avantageusement, lorsque la première couche et/ou la deuxième couche, facultative, de protection d'anode au lithium métallique comprennent ou sont constituées sensiblement de LiF, la (les) couche(s) de protection d'anode au lithium métallique respective(s) présente(nt) 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.

[0017] Les inventeurs ont découvert qu'une épaisseur de la (des) couche(s) de protection comprenant ou constituée(s) sensiblement de LiF d'au moins 50 nm est nécessaire pour obtenir un degré suffisant de protection du substrat actif d'anode, en particulier en termes de réduction de formation de dendrites et/ou d'accumulation de lithium mort lorsque l'anode est utilisée dans une pile. Les inventeurs ont en outre découvert de manière inattendue que lorsque l'épaisseur de la (des) couche(s) de protection comprenant ou constituée(s) sensiblement de LiF dépasse 200 nm, la diffusion d'ions de lithium est entravée, c'est-à-dire qu'elle devient plus difficile, et/ou la résistance interne de la pile comprenant l'anode respective augmente à des niveaux qui rendent la pile inutilisable.

[0018] Avantageusement, l'anode comprend une première et une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique, dans laquelle la première couche de protection d'anode au lithium métallique comprend ou est constituée sensiblement de LiI, c'est-à-dire dans laquelle le premier halogénure de lithium comprend ou est constitué sensiblement de LiI, et dans laquelle la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique comprend ou est constituée sensiblement de LiF, c'est-à-dire dans laquelle le deuxième halogénure de lithium comprend ou est constitué sensiblement de LiF.

[0019] Avantageusement, le substrat actif d'anode comprend un collecteur de courant d'anode et une couche comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique fournie sur une surface du collecteur de courant d'anode. Le collecteur de courant d'anode peut être n'importe quel collecteur de courant d'anode connu dans l'art, en particulier un substrat de cuivre, par exemple un film de cuivre.

[0020] Avantageusement, les un ou plusieurs parmi du Li_2CO_3 , du Li_2O et du LiOH compris dans l'anode est (sont) présent(s) sous la forme d'une couche native d'impuretés, dans laquelle la couche native d'impuretés est comprise dans le substrat actif d'anode. Plus particulièrement, et avantageusement, la couche native d'impuretés est présente sur la couche comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique.

[0021] Le terme „couche native d'impuretés“ est utilisé dans la présente divulgation pour indiquer une couche d'impuretés qui est présente de manière inhérente sur du lithium métallique, en particulier sur du lithium métallique disponible sur le marché. Ce phénomène connu dans l'art découle du fait que le lithium métallique est très réactif dans l'atmosphère ambiante, ce qui engendre la formation d'une couche native d'impuretés comprenant un ou plusieurs parmi des carbonates, des oxydes, des hydroxydes et des nitrures. Il est en outre connu que n'importe quel nitrure de lithium formé se transforme au fil du temps en carbonates de lithium et hydroxydes de lithium lorsqu'il est exposé à ou en présence de CO_2 et d'eau.

[0022] En variante, toujours avantageusement, les un ou plusieurs parmi du Li_2CO_3 , du Li_2O et du LiOH compris dans l'anode est (sont) présent(s) sous la forme d'une couche de passivation fournie entre le substrat actif d'anode et la première couche de protection d'anode au lithium métallique. Lorsque le substrat actif d'anode comprend un collecteur de courant d'anode et une couche comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique fournie sur une surface du collecteur de courant d'anode, la couche de passivation est avantageusement fournie entre la couche comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique et la première couche de protection d'anode au lithium métallique.

[0023] Le terme „couche de passivation“ est utilisé dans la présente divulgation pour une couche séparée présente sur le substrat actif d'anode, et en particulier sur le lithium métallique de celle-ci, et imitant de manière régulée la couche native d'impuretés présente sur le lithium métallique. En d'autres termes, la couche de passivation comprend ou est constituée

sensiblement des mêmes composants que la couche native d'impuretés mais, à l'inverse de la couche native, la couche de passivation est une couche qui est activement déposée afin de réguler sa composition et sa structure.

[0024] Les inventeurs ont découvert de manière inattendue que la présence d'une telle couche de passivation au lieu de la couche native d'impuretés permet un placage et un dépouillage de lithium plus uniformes et plus homogènes de l'anode. Cela augmente le nombre de cycles de placage/dépouillage de lithium que l'anode peut accepter, ce qui améliore la durée de vie de l'anode. La couche de passivation de la présente invention contribue en outre à une stabilité électrochimique améliorée. Ainsi, la couche de passivation améliore de manière inattendue les performances de l'anode au lithium métallique, ce qui améliore les performances et la durée de vie de piles comprenant l'anode au lithium métallique.

[0025] Avantageusement, la couche de passivation comprend les un ou plusieurs parmi du Li_2CO_3 , du Li_2O et du LiOH .

[0026] Avantageusement, la surface de la couche de passivation adjacente à la première couche de protection d'anode au lithium métallique comprend au moins 80 %, de préférence au moins 85 %, de manière davantage préférée au moins 90 % d'un ou plusieurs parmi du Li_2O , du LiOH et du $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (LIPON), dans laquelle x, y et z, individuellement sont supérieurs à 0, tel que cela est mesuré par quantification à spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS). Avantageusement, la surface de la couche de passivation adjacente à la première couche de protection d'anode au lithium métallique comprend au plus 5 %, de préférence au plus 3 % de Li_2CO_3 , tel que cela est mesuré par quantification XPS.

[0027] La „surface de la couche de passivation“ signifie dans la présente divulgation une partie de la couche de passivation à partir de la surface respective de celle-ci, et présentant une épaisseur pouvant atteindre 20 nm, de préférence pouvant atteindre 15 nm, de manière davantage préférée pouvant atteindre 10 nm. Il est connu que des techniques d'analyse de surface, par exemple la quantification XPS, sondent généralement jusqu'à une épaisseur de 10 nm à 20 nm, c'est-à-dire la partie considérée comme la surface, la couche de surface ou la partie de surface.

[0028] La „masse (partie massive) de la couche de passivation“ signifie dans la présente divulgation la partie de la couche de passivation à partir d'une épaisseur de 20 nm, de préférence 15 nm, de manière davantage préférée 10 nm jusqu'à la fin de la couche de passivation. En d'autres termes, la couche de passivation peut être considérée comme ayant une surface ou une partie de surface et une masse ou une partie massive.

[0029] Avantageusement, la couche de passivation présente une épaisseur entre 100 nm et 1000 nm, de préférence entre 150 nm et 900 nm, de manière davantage préférée entre 200 nm et 800 nm, par exemple entre 250 nm et 750 nm, ou entre 500 nm et 700 nm.

[0030] Avantageusement, la surface de la couche de passivation adjacente à la première couche de protection d'anode au lithium métallique comprend ou est constituée sensiblement de Li_2CO_3 , de Li_2O et de LiOH , c'est-à-dire à la première épaisseur de 10 nm à partir de la surface de la couche de passivation adjacente à la première couche de protection d'anode au lithium métallique, tel que cela est mesuré par le signal de rendement total d'électrons (TEY) de spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS).

[0031] Avantageusement, et de préférence en complément, la masse de la couche de passivation comprend ou est constituée sensiblement de Li_2O et/ou de LiOH , tel que cela est mesuré par le signal de rendement total de fluorescence (TFY) de XAS.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] 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 conforme à ce qui a été décrit ci-avant, c'est-à-dire la première couche de protection d'anode au lithium métallique comprenant un premier halogénure de lithium et fournie sur une surface du substrat actif d'anode.

[0035] Le procédé comprend le dépôt d'une première couche de protection d'anode au lithium métallique sur une surface d'un substrat actif d'anode comprenant du lithium métallique. La première couche de protection d'anode au lithium métallique est déposée par évaporation thermique d'une première composition de revêtement. La première composition de revêtement comprend ou est constituée sensiblement d'un premier halogénure de lithium.

[0036] Avantageusement, la première composition de revêtement présente une température entre 200 °C et 1000 °C, de préférence entre 200 °C et 900 °C, de manière davantage préférée entre 250 °C et 750 °C pendant l'évaporation thermique de celle-ci sur la surface du substrat actif d'anode. 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 première composition de revêtement.

[0037] Avantageusement, le procédé comprend en outre le dépôt d'une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique sur la première couche de protection d'anode au lithium métallique. La deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique est déposée par évaporation thermique d'une deuxième composition de revêtement. La deuxième composition de revêtement comprend ou est constituée sensiblement d'un deuxième halogénure de lithium.

[0038] Avantageusement, la deuxième composition de revêtement présente une température entre 200 °C et 1000 °C, de préférence entre 200 °C et 900 °C, de manière davantage préférée entre 250 °C et 750 °C pendant l'évaporation thermique de celle-ci sur la surface de la première couche de protection d'anode au lithium métallique. 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 deuxième composition de revêtement.

[0039] Avantageusement, le premier halogénure de lithium et le deuxième halogénure de lithium facultatif sont conformes à ce qui a été décrit ci-avant, c'est-à-dire qu'ils sont, individuellement, du Lil ou du LiF

[0040] Avantageusement, lorsque le premier halogénure de lithium et/ou le deuxième halogénure de lithium facultatif sont du Lil, la (les) composition(s) de revêtement respective(s), c'est-à-dire la (les) composition(s) de revêtement respective(s) comprenant ou constituée(s) sensiblement de Lil, présente(nt) 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 celle(s)-ci.

[0041] Avantageusement, lorsque le premier halogénure de lithium et/ou le deuxième halogénure de lithium facultatif sont du LiF, la (les) composition(s) de revêtement respective(s), c'est-à-dire la (les) composition(s) de revêtement respective(s) comprenant ou constituée(s) sensiblement de LiF, présente(nt) 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 celle(s)-ci.

[0042] Avantageusement, l'évaporation thermique de la première composition de revêtement et/ou la deuxième composition facultative de revêtement, individuellement, 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 le nombre de fois nécessaire pour obtenir une épaisseur prédéterminée de la couche de protection d'anode au lithium métallique. Il faut bien comprendre que le nombre de répétitions dépend de l'épaisseur prédéterminée à obtenir ainsi que de l'épaisseur déposée à chaque répétition.

[0043] Avantageusement, le procédé comprend en outre une étape de pulvérisation à radiofréquences (RF) assistée par gaz en utilisant un substrat cible, avant le dépôt de la première couche de protection d'anode au lithium métallique. Avantageusement, le substrat cible, de manière abrégée la cible, comprend ou est constitué sensiblement de Li_3PO_4 (LiPO).

[0044] Avantageusement, la pulvérisation RF assistée par gaz convertit n'importe quelle couche native d'impuretés présente sur le substrat actif d'anode en une couche de passivation sur le substrat actif d'anode, dans laquelle la couche de passivation est conforme à ce qui a été décrit ci-avant.

[0045] Avantageusement, le gaz est l'azote, l'argon, l'hélium ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Des exemples particulièrement préférés du gaz incluent l'azote et un mélange d'azote avec un gaz inerte.

[0046] Avantageusement, le substrat cible comprenant ou constitué sensiblement de Li_3PO_4 présente une température entre 10 °C et 50 °C, de préférence entre 15 °C et 35 °C, de manière davantage préférée entre 20 °C et 30 °C, par exemple une température ambiante, par exemple 20 °C, pendant la pulvérisation RF assistée par gaz.

[0047] Avantageusement, la pulvérisation RF assistée par gaz présente une durée entre 5 minutes et 2,5 heures, de préférence entre 5 minutes et 60 minutes, de manière davantage préférée entre 10 minutes et 30 minutes.

Description des figures

[0048] Des aspects de l'invention vont être décrits en détail ci-après en référence aux dessins annexés, sur lesquels les mêmes numéros de référence illustrent les mêmes caractéristiques et sur lesquels:

- les figures 1 à 6 représentent respectivement, de manière schématique, des première, deuxième, troisième, quatrième, cinquième et sixième anodes au lithium métallique selon l'invention ;
- les figures 7 et 8 représentent le comportement de charge/décharge répétée en fonction du nombre de cycles de charge/décharge pour, respectivement, une pile de référence et une pile comprenant une première et une deuxième anode inventive ;
- la figure 9 représente les spectres d'analyse XPS in situ pour le lithium métallique sans et avec une couche de passivation inventive ;
- la figure 10 représente la XPS in situ au niveau du coeur O1s du lithium métallique sans et avec une couche de passivation inventive ;
- la figure 11 représente les spectres XAS au bord O K dans des modes TEY et TFY pour l'anode avec une couche de passivation ;

- la figure 12 représente le profil de tension pour une cellule symétrique inventive et une cellule symétrique de référence en fonction du temps/du nombre de cycles de charge/décharge à une densité de courant de 1,0 mA/cm² et à une capacité surfacique de 1,5 mAh/cm²;
- la figure 13 représente le profil de tension pour une cellule symétrique inventive et une cellule symétrique de référence en fonction du temps/du nombre de cycles de charge/décharge à une densité de courant de 2,0 mA/cm² et à une capacité surfacique de 1,5 mAh/cm²;
- les figures 14A et 14B représentent des images SEM de la surface d'une anode de référence après le placage/dépouillage de lithium répété ;
- les figures 15A et 15B représentent des images SEM de la surface d'une anode inventive après le placage/dépouillage de lithium répété ;
- la figure 16 représente la capacité de décharge et le rendement coulombien d'une cellule de pile de référence ;
- la figure 17 représente la capacité de décharge et le rendement coulombien d'une cellule de pile inventive ; et
- la figure 18 représente la capacité de charge de cellules de poche inventives et de référence en fonction du nombre de cycles de charge/décharge en utilisant une densité de courant de charge de 0,7 mA/cm² et une densité de courant de charge de 2,2 mA/cm² et une capacité surfacique de 2,2 mAh/cm².

Description détaillée de l'invention

[0049] La figure 1 représente une illustration schématique d'une anode 1 selon la présente invention. L'anode 1 comprend un substrat actif d'anode 2. Le substrat actif d'anode 2 comprend un collecteur de courant d'anode 6 et une couche 7 comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique. Le collecteur de courant d'anode 6 peut être n'importe quel collecteur de courant d'anode connu dans l'art, en particulier pour pile lithium-ion.

[0050] L'anode 1 comprend en outre une première couche de protection d'anode au lithium métallique 3, qui est fournie sur une surface 4 du substrat actif d'anode 2, en particulier sur la surface de la couche 7 comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique à l'opposé de la surface de celle-ci adjacente à, ou en contact avec le collecteur de courant d'anode 6.

[0051] La première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 comprend ou est constituée sensiblement d'un premier halogénure de lithium. Le premier halogénure de lithium, avantageusement, est de l'iodure de lithium (LiI) ou du fluorure de lithium (LiF).

[0052] La première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 peut comprendre ou être constituée sensiblement de deux halogénures de lithium ou plus. Par exemple, la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 peut comprendre deux halogénures de lithium. Lorsque la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 comprend deux halogénures de lithium, les halogénures de lithium sont, avantageusement, du LiI et du LiF.

[0053] 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 le substrat actif d'anode 2 de l'anode 10 de la figure 2 comprend en outre une couche native d'impuretés 8. La couche native d'impuretés 8 est ainsi présente entre la couche 7 comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique et la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3.

[0054] La couche native d'impuretés 8 est avantageusement conforme à ce qui est connu dans l'art. Avantageusement, la couche native d'impuretés 8 comprend ou est constituée sensiblement d'un ou plusieurs parmi du carbonate de lithium (Li₂CO₃), de l'oxyde de lithium (Li₂O) et de l'hydroxyde de lithium (LiOH).

[0055] La figure 3 représente une autre anode 11 de la présente invention. La différence entre l'anode 11 de la figure 3 et l'anode 10 de la figure 2 est que l'anode 11 de la figure 3 comprend en outre une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5. La deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 est fournie sur la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3.

[0056] La deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 comprend ou est constituée sensiblement d'un deuxième halogénure de lithium. Le deuxième halogénure de lithium est, avantageusement, de l'iodure de lithium (LiI) ou du fluorure de lithium (LiF).

[0057] La deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 peut comprendre ou être constituée sensiblement de deux halogénures de lithium ou plus. Par exemple, la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 peut comprendre deux halogénures de lithium. Lorsque la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 comprend deux halogénures de lithium, les halogénures de lithium sont, avantageusement, du LiI et du LiF.

[0058] Un exemple non limitatif d'une anode 11 selon la figure 3 est une anode dans laquelle la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 comprend ou est constituée sensiblement de LiI, et dans laquelle la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 comprend ou est constituée sensiblement de LiF.

[0059] Un autre exemple non limitatif d'une anode 11 selon la figure 3 est une anode dans laquelle la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 comprend ou est constituée sensiblement de LiI et de LiF, et dans laquelle la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 comprend ou est constituée sensiblement de LiF

[0060] Facultativement, l'anode 11 comprend en outre une ou plusieurs autres couches de protection d'anode au lithium métallique, c'est-à-dire une troisième, une quatrième, une cinquième, une sixième ou plus de couches de protection d'anode au lithium métallique (non représentées). Avantageusement, chaque autre couche de protection d'anode au lithium métallique, individuellement, comprend ou est constituée sensiblement d'un autre halogénure de lithium. Avantageusement, chaque autre halogénure de lithium est, individuellement, du LiI ou du LiF.

[0061] Les une ou plusieurs autres couches de protection d'anode au lithium métallique peuvent, individuellement, comprendre ou être constituées sensiblement de deux halogénures de lithium ou plus. En d'autres termes, chacune des une ou plusieurs autres couches de protection d'anode au lithium métallique facultatives peut comprendre, individuellement, un, deux ou plus d'halogénures de lithium.

[0062] Avantageusement, l'épaisseur totale des couches de protection d'anode au lithium métallique 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.

[0063] Le terme „épaisseur totale des couches de protection d'anode au lithium métallique“ est utilisé dans la présente divulgation pour indiquer l'épaisseur de la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) lorsqu'il n'y a pas d'autre couche de protection d'anode au lithium métallique (par exemple les anodes de la figure 1 et de la figure 2), ou la somme de l'épaisseur de chaque couche de protection d'anode au lithium métallique lorsqu'il y a deux couches de protection d'anode au lithium métallique ou plus (par exemple l'anode de la figure 3).

[0064] La figure 4 représente encore une autre anode 12 de la présente invention. L'anode 12 de la figure 4 diffère de l'anode 1 de la figure 1 en ce que l'anode 12 comprend une couche de passivation 9. La couche de passivation 9 est présente entre le substrat actif d'anode 2, en particulier la couche 7 comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique, et la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3.

[0065] En d'autres termes, l'anode 12 de la figure 4 diffère de l'anode 10 de la figure 2 en ce que la couche native d'impuretés 8 est remplacée par la couche de passivation 9. La couche de passivation comprend ou est constituée sensiblement d'un ou plusieurs parmi du Li_2CO_3 , du Li_2O et du LiOH et du $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (LIPON), dans laquelle x, y et z, individuellement, sont supérieurs à 0.

[0066] Avantageusement, la surface de la couche de passivation 9 adjacente à la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 comprend au moins 70 %, de préférence au moins 80 %, par exemple au moins 85 %, de manière davantage préférée au moins 90 %, ou au moins 95 %, d'un ou plusieurs parmi du Li_2O , du LiOH et du LIPON, tel que cela est mesuré par quantification à spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS).

[0067] Avantageusement, la surface de la couche de passivation 9 adjacente à la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 comprend au plus 5 %, de préférence au plus 4 %, de manière davantage préférée au plus 3 %, idéalement au plus 2 %, de Li_2CO_3 , tel que cela est mesuré par quantification XPS.

[0068] Alors que, pendant le cyclage de la pile, le Li_2CO_3 réagit chimiquement ou électrochimiquement avec l'électrolyte, en provoquant une dégradation de l'électrolyte et une défaillance rapide d'une pile, les inventeurs ont découvert de manière inattendue que la couche de passivation 9, comprenant, au niveau de sa surface adjacente à la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3, au plus 5 % de Li_2CO_3 , ne présente pas ce comportement. Sans souhaiter se limiter à une quelconque théorie, les inventeurs pensent que cela s'explique par une combinaison de la faible quantité (au plus 5 %) de Li_2CO_3 présente dans la couche de passivation et de la structure régulée et robuste de la couche de passivation, par comparaison à la structure plus aléatoire de la couche native.

[0069] Ainsi, la couche de passivation 9 permet un placage et un dépouillage de lithium plus régulés, par exemple plus uniformes et homogènes, de l'anode. Cela augmente le nombre de cycles de placage/dépouillage de lithium que l'anode peut supporter, ce qui améliore la durée de vie de cyclage de l'anode.

[0070] La couche de passivation de la présente invention contribue en outre à une stabilité électrochimique améliorée. Ainsi, la couche de passivation améliore de manière inattendue les performances de l'anode au lithium métallique, ce qui améliore les performances et la durée de vie de cyclage de piles comprenant l'anode au lithium métallique.

[0071] Avantageusement, la couche de passivation présente une épaisseur entre 100 nm et 1000 nm, de préférence entre 125 nm et 750 nm, de manière davantage préférée entre 150 nm et 500 nm, par exemple entre 175 nm et 400 nm, ou entre 200 nm et 300 nm.

[0072] La figure 5 représente une autre anode 13 de la présente invention. L'anode 13 de la figure 5 diffère de l'anode 12 de la figure 4 en ce qu'elle comprend une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 sur la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3. La deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 est conforme à ce qui a été décrit ci-avant. L'anode 13 peut comprendre d'autres couches de protection d'anode au lithium métallique (non représentées), par exemple sous la forme d'une troisième, d'une quatrième ou d'une cinquième couche de protection d'anode au lithium métallique, qui sont également conformes à ce qui a été décrit ci-avant

[0073] La figure 6 représente une autre anode 14 de la présente invention. L'anode 14 de la figure 6 diffère de l'anode 12 de la figure 4 en ce que la couche de passivation 9 comprend ou est constituée sensiblement d'une première sous-couche 15, c'est-à-dire la surface de la couche de passivation 9, et d'une deuxième sous-couche 16, c'est-à-dire la masse de la couche de passivation 9, dans laquelle la première sous-couche 15 est adjacente à la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 et la deuxième sous-couche 16 est adjacente au substrat actif d'anode 2.

[0074] Avantageusement, la première sous-couche 15 comprend ou est constituée sensiblement de Li_2CO_3 , de Li_2O et de LiOH , tel que cela est mesuré par le signal de rendement total d'électrons (TEY) de XAS. Avantageusement, la première sous-couche 15 présente une épaisseur entre 1 nm et 20 nm, de préférence entre 2 nm et 15 nm, de manière davantage préférée entre 5 nm et 12 nm, par exemple 10 nm.

[0075] Avantageusement, la deuxième sous-couche 16 comprend ou est constituée sensiblement de Li_2O et/ou LiOH , tel que cela est mesuré par le signal de rendement total de fluorescence (TFY) de XAS.

[0076] Sans souhaiter se limiter à une quelconque théorie, les inventeurs pensent que, lorsque la couche de passivation 9 comprend ou est constituée sensiblement d'une première sous-couche 15 et d'une deuxième sous-couche 16, une synergie est réalisée entre les deux sous-couches, ce qui engendre une anode plus robuste et ainsi une résistance améliorée de placage/dépouillage de lithium par comparaison à des anodes sans couche de passivation ainsi qu'à des anodes avec une couche de passivation ne présentant pas cette configuration structurelle. Cela se concrétise par des piles présentant une excellente durée de vie de cyclage qui est supérieure à celle de piles avec des anodes sans couche de passivation.

[0077] 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.

[0078] 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 cathodique, qui peut être n'importe quel collecteur de courant cathodique connu dans l'art, et un matériau actif de cathode. Des exemples non limitatifs de matériau actif de cathode incluent des vanadates, par exemple du $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, du NMC et du LiFePO_4 (LFP).

[0079] 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, par exemple l'électrolyte liquide comprenant du lithium Bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) dans du diméthoxyéthane (DME), par exemple un électrolyte 2 M LiFSI dans du DME.

[0080] 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.

[0081] La présente invention concerne en outre des procédés de production des anodes inventives. Les procédés comprennent une opération de fourniture d'un substrat actif d'anode 2, facultativement une étape de pulvérisation à radiofréquences (RF) assistée par gaz, et une opération d'évaporation thermique d'au moins une première composition de revêtement.

[0082] Tout d'abord, un substrat actif d'anode 2 est fourni, dans lequel le substrat actif d'anode est conforme à ce qui a été décrit ci-avant, par exemple et en particulier comprenant un collecteur de courant d'anode 6 et une couche 7 comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique. La couche 7 peut comprendre en outre un ou plusieurs parmi du Li_2CO_3 , du Li_2O et du LiOH .

[0083] Avantageusement, le substrat actif d'anode comprend en outre une couche native d'impuretés 8 avant les étapes facultatives de pulvérisation et d'évaporation thermique. La couche native d'impuretés 8 est conforme à ce qui a été décrit ci-avant

[0084] Une première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 est déposée sur le substrat actif d'anode 2, en particulier sur la couche 7 comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique, ou, lorsqu'elle est présente, sur la couche native d'impuretés 8, ce qui permet d'obtenir l'anode 1 de la figure 1 (sans couche native d'impuretés) ou l'anode 10 de la figure 2 (avec couche native d'impuretés 8).

[0085] La première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 est déposée sur le substrat actif d'anode 2 par évaporation thermique d'une première composition de revêtement. La première composition de revêtement comprend un premier halogénure de lithium. Avantageusement, le premier halogénure de lithium est du LiI ou du LiF .

[0086] 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 prédéterminée 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.

[0087] Avantageusement, le substrat actif d'anode est à une température ambiante pendant l'évaporation thermique.

[0088] L'évaporation thermique de la première composition de revêtement comprend le chauffage de la première composition de revêtement à une température telle que le premier halogénure de lithium s'évapore. Le premier halogénure de lithium évaporé se condense ensuite sur le substrat actif d'anode, la première couche de protection d'anode au lithium métallique étant ainsi formée. Ainsi, la première couche de protection d'anode au lithium métallique comprend ou est constituée sensiblement du premier halogénure de lithium.

[0089] Avantageusement, lorsque l'halogénure de lithium est du LiI, la composition respective de revêtement présente une température entre 150 °C et 400 °C pendant l'évaporation thermique de celle-ci.

[0090] Avantageusement, lorsque l'halogénure de lithium est du LiF, la composition respective de revêtement présente une température entre 500 °C et 900 °C pendant l'évaporation thermique de celle-ci.

[0091] Facultativement, lorsque la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 doit comprendre un autre halogénure de lithium, une autre composition de revêtement comprenant un autre halogénure de lithium est fournie. Les première et autre compositions de revêtement sont ensuite thermiquement évaporées simultanément, une première couche de protection d'anode au lithium métallique comprenant le premier halogénure de lithium et l'autre halogénure de lithium étant ainsi (co-)déposée.

[0092] Par exemple, lorsque la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 doit comprendre ou être constituée sensiblement d'une combinaison de LiI et de LiF, une première composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de LiI et une autre composition de revêtement comprenant ou constituée sensiblement de LiF sont fournies. Une évaporation thermique simultanée dans laquelle la première composition de revêtement présente une température entre 150 °C et 400 °C et l'autre composition de revêtement présente une température entre 500 °C et 900 °C pendant le dépôt thermique simultané (c'est-à-dire le co-dépôt thermique) de celle-ci est ensuite réalisée, ce qui permet d'obtenir la première couche de protection d'anode au lithium métallique comprenant ou constituée sensiblement de LiI et de LiF.

[0093] Avantageusement, une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 peut être obtenue sur la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 par évaporation thermique d'une deuxième composition de revêtement comprenant un deuxième halogénure de lithium, ce qui permet d'obtenir l'anode 11 de la figure 3. Avantageusement, le deuxième halogénure de lithium est du LiI ou du LiF. Avantageusement, le substrat actif d'anode est à une température ambiante pendant l'évaporation thermique.

[0094] Avantageusement, l'évaporation thermique pour obtenir ou déposer la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 est réalisée conformément à ce qui a été décrit ci-avant pour la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3. En particulier, pour déposer une première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 et une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5, une évaporation thermique séquentielle est réalisée, c'est-à-dire, à une première étape, l'évaporation thermique d'une première composition de revêtement pour déposer la première couche de protection 3, suivie par (à une deuxième étape) l'évaporation thermique d'une deuxième composition de revêtement pour déposer la deuxième couche de protection 5.

[0095] Facultativement, lorsque la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 3 doit comprendre un autre halogénure de lithium, une autre composition de revêtement comprenant un autre halogénure de lithium est fournie. Les deuxième et autre compositions de revêtement sont ensuite thermiquement évaporées simultanément, une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique comprenant le deuxième halogénure de lithium et l'autre halogénure de lithium étant ainsi déposée.

[0096] Facultativement, plus de couches de protection d'anode au lithium métallique, par exemple une troisième, une quatrième ou une cinquième couche de protection d'anode au lithium métallique, peuvent être déposées d'une manière similaire à la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 et à la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5.

[0097] Facultativement, avant le dépôt de la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3, une couche de passivation peut être fournie sur le substrat actif d'anode 2, en particulier sur la couche 7 comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique.

[0098] Lorsque le substrat actif d'anode 2 comprend une couche d'impuretés 8 sur la couche 7 comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique, la couche d'impuretés 8 est, avantageusement, convertie en la couche de passivation 9 pendant la fourniture de celle-ci. La couche de passivation 9 est, avantageusement, conforme à ce qui a été décrit ci-avant.

[0099] La couche de passivation 9 est obtenue au moyen d'une pulvérisation à radiofréquences (RF) assistée par gaz en utilisant une cible. Avantageusement, la cible comprend du Li_3PO_4 (LiPO) ou en est sensiblement constituée.

[0100] Avantageusement, le gaz est de l'azote, de l'argon, de l'hélium ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

[0101] La pulvérisation RF assistée par gaz est, avantageusement, réalisée sous vide, c'est-à-dire à une pression inférieure à la pression atmosphérique, avantageusement à une pression d'environ 10^{-3} mbar.

[0102] Avantageusement, la pulvérisation RF est réalisée à une fréquence entre 30 Hz et 300 GHz, de préférence à une fréquence dans la plage de MHz, en particulier à une fréquence de 13,56 MHz.

[0103] Avantageusement, la pulvérisation RF assistée par gaz comprend l'amorçage d'un plasma de gaz. Lors de l'amorçage du plasma de gaz, les ions dans le plasma interagissent, c'est-à-dire réagissent, avec la cible de LiPO, des espèces oxydantes réactives comme O^* , N^* et PO_4^* étant ainsi générées. Ces espèces oxydantes réactives réagissent ensuite avec au moins une partie et, avantageusement, sensiblement l'intégralité du Li_2CO_3 présent dans le substrat actif

d'anode, une couche de passivation comprenant ou constituée sensiblement d'un ou plusieurs parmi du Li_2O , du LiOH et du $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (LIPON), dans lequel x, y et z, individuellement, sont supérieurs à 0, étant ainsi formée.

[0104] „Au moins une partie du Li_2CO_3 “ signifie dans la présente divulgation qu'au plus 10 %, de préférence au plus 5 %, de manière davantage préférée au plus 3 % du Li_2CO_3 ne réagit pas avec les espèces oxydantes réactives et est ainsi présent dans la surface de la couche de passivation à l'opposé de la surface de la couche de passivation adjacente au substrat actif d'anode, c'est-à-dire pour une épaisseur pouvant atteindre 20 nm, de préférence pouvant atteindre 15 nm, de manière davantage préférée pouvant atteindre 10 nm.

[0105] Avantageusement, lorsque du Li_2CO_3 est présent dans la couche 7 comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique, la couche de passivation est formée sur le substrat actif d'anode 2, en particulier sur la couche 7 comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique.

[0106] Avantageusement, lorsque du Li_2CO_3 est présent dans une couche native d'impuretés 8, les espèces oxydantes réactives convertissent cette couche native 8 pendant le processus de pulvérisation, ce qui permet d'obtenir la couche de passivation 9 sur la couche 7 comprenant ou constituée sensiblement de lithium métallique du substrat actif d'anode 2.

[0107] Une fois que la couche de passivation 9 est formée, une première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 est déposée sur la couche de passivation 9 par une évaporation thermique conforme à ce qui a été décrit ci-avant, ce qui permet d'obtenir les anodes 12, 14 de la figure 4 et de la figure 6.

[0108] Facultativement, une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique 5 peut être déposée sur la première couche de protection d'anode au lithium métallique 3 par une évaporation thermique conforme à ce qui a été décrit ci-avant, ce qui permet d'obtenir l'anode 13 de la figure 5. Facultativement, d'autres couches de protection d'anode au lithium métalliques peuvent en outre être déposées, par une évaporation thermique conforme à ce qui a été décrit ci-avant.

Exemples

Exemple 1

[0109] Une première anode a été préparée par le dépôt d'une couche d'iodure de lithium (LiI) sur un substrat actif d'anode qui a été acheté dans le commerce et constitué d'une feuille de cuivre d'une épaisseur de 13 μm en tant que collecteur de courant avec une couche de lithium métallique d'une épaisseur de 50 μm et une couche native de Li_2CO_3 . Le dépôt a été réalisé par le dépôt d'une composition de revêtement constituée sensiblement d'iodure de lithium (LiI) sur la couche de lithium métallique par évaporation thermique à 350 °C dans une chambre de traitement fonctionnant en ultraviolet (UHV). Une source d'évaporation thermique (c'est-à-dire une composition de revêtement) contenant du LiI a été utilisée. L'étape du dépôt a été effectuée 20 fois, ce qui a permis d'obtenir une couche de LiI présentant une épaisseur de 800 nm.

[0110] Une deuxième anode a été préparée, à nouveau dans des conditions UHV, par le dépôt d'abord d'une couche de LiI sur la même feuille de cuivre avec une couche de lithium métallique d'une épaisseur de 50 μm , suivi par le dépôt d'une couche de LiF. La couche de LiI a été déposée sur la couche de lithium métallique par évaporation thermique à 350 °C en utilisant une source d'évaporation thermique contenant du LiI. Les dépôts ont été effectués jusqu'à ce qu'une couche de LiI présente une épaisseur de 800 nm. La couche de LiF a été déposée sur la couche de LiI par évaporation thermique à 800 °C. Une source d'évaporation thermique contenant du LiF a été utilisée. Les dépôts ont été effectués jusqu'à ce que la couche de LiF présente une épaisseur de 200 nm. Tous les dépôts ont été réalisés dans la même chambre de traitement sans rupture de l'UHV afin d'empêcher toute contamination éventuelle entre les dépôts successifs.

[0111] Ensuite, il a été préparé des première et deuxième piles lithium-ion inventives comprenant les première et deuxième anodes de l'invention. Une cathode LiFePO_4 (LFP) a été utilisée, et l'électrolyte était un sel 2 M lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) dans un électrolyte à base d'éther

[0112] Il a également été préparé une pile lithium-ion de référence présentant la même cathode et le même électrolyte que les première et deuxième piles lithium-ion inventives, mais le substrat actif d'anode commercial (feuille de cuivre d'une épaisseur de 13 μm en tant que collecteur de courant avec une couche de lithium métallique d'une épaisseur de 50 μm et une couche native de Li_2CO_3) sans aucun autre traitement en tant qu'anode.

[0113] Les piles ont ensuite été chargées et déchargées répétitivement. La charge a été réalisée à 4,3 mA jusqu'à atteindre 3,8 V. La décharge a été réalisée à 13 mA jusqu'à atteindre 2,2 V. La figure 7 représente la capacité de charge spécifique en fonction du nombre de cycles de charge/décharge pour la pile de référence 20 et la première pile inventive 21 (couche de LiI de 800 nm). Il est clair que la pile de référence présente une réduction évidente de performances après 340 cycles de charge/décharge, tandis que la première pile inventive reste stable pendant pratiquement 700 cycles. La figure 8 représente la capacité de charge spécifique en fonction du nombre de cycles de charge/décharge pour la pile de référence 20 et la deuxième pile 22. Il est clair que la pile de référence présente une réduction évidente de performances après 340 cycles de charge/décharge, tandis que la deuxième pile inventive reste stable pendant pratiquement 450 cycles.

Exemple 2

[0114] La même feuille de cuivre avec une couche de lithium métallique d'une épaisseur de 50 μm que dans l'exemple 1 a été utilisée en tant que substrat actif d'anode. Il est connu que le lithium est réactif s'il est exposé à l'air et à l'humidité,

auquel cas le lithium est recouvert de carbonates, d'oxydes et d'hydroxydes. Plus spécifiquement, il est connu que le lithium métallique est recouvert d'une couche native comprenant principalement du Li_2CO_3 .

[0115] Une pulvérisation à radiofréquences (RF) assistée par l'azote a été réalisée sur le lithium métallique pour convertir la couche native, c'est-à-dire pour convertir du Li_2CO_3 en Li_2O . Une pastille frittée de Li_3PO_4 a été utilisée comme cible de pulvérisation et a été placée dans l'équipement de pulvérisation (générateur RF Bdiscom de 300 W à 13,56 MHz), et un refroidisseur d'eau a été relié à la cible de pulvérisation de Li_3PO_4 pour empêcher sa surchauffe. La cible de pulvérisation et les parois de l'équipement ont été maintenues à une température ambiante. Le substrat actif d'anode a été placé sur un porte-échantillon, tous les deux également à une température ambiante. Après la fermeture de la chambre de traitement contenant la cible et le substrat actif d'anode, la chambre de traitement a été évacuée et une pression de 5×10^{-8} mbar (c'est-à-dire une pression de base) a été maintenue pour éliminer toute humidité et tout contaminant volatil de la chambre de traitement. Ensuite, de l'azote a été ajouté à la chambre à un débit de 6 sccm, ce qui augmente la pression dans la chambre à $1,5 \times 10^{-2}$ mbar (c'est-à-dire une pression de travail). Une puissance RF de 30 W a été appliquée pour amorcer le plasma de N_2 pendant 5 minutes, c'est-à-dire que le processus pulvérisation présente une durée de 5 minutes.

[0116] La pulvérisation assistée par l'azote a été réalisée pendant que le substrat actif d'anode est placé dans la chambre de traitement „orienté à l'opposé“ de la cible de Li_3PO_4 . En d'autres termes, le lithium métallique n'a pas été directement exposé à la cible de Li_3PO_4 , c'est-à-dire une pulvérisation indirecte. Cela a été réalisé par le positionnement du substrat actif d'anode sur le porte-échantillon de telle manière que le porte-échantillon soit positionné entre le substrat actif d'anode et la cible.

[0117] Une spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) a été réalisée in situ pour éviter toute contamination de la surface du lithium métallique. Des mesures XPS ont été réalisées en utilisant un spectromètre VG ESCALAB 220iXL (Thermo Fisher Scientific) à une pression de base de $\sim 10^{-9}$ mbar avec un rayonnement Al K monochromatisé focalisé (1486,6 eV) et une taille de faisceau de $500 \mu\text{m}^2$. La figure 9 représente les spectres d'analyse XPS in situ pour le lithium métallique du substrat actif d'anode avant (23) et après 5 minutes de pulvérisation RF assistée par N_2 (24). Il est clair que la crête C1s après exposition au plasma N_2 est beaucoup plus basse que la crête C1s du lithium métallique non traité, ce qui confirme la conversion réussie de la plupart du Li_2CO_3 . La figure 10 représente la XPS in situ au niveau du coeur O1s pour le lithium métallique du substrat actif d'anode après 5 minutes de pulvérisation RF assistée par N_2 , à partir de laquelle il est clair que la surface du lithium métallique a été recouverte d'une couche de passivation comprenant principalement du Li_2O et du LiOH , et une petite quantité de Li_2CO_3 , de LiNO_x et de Li_3N .

[0118] La même expérience a été répétée mais en utilisant de l'argon au lieu du N_2 en tant que gaz dans la pulvérisation RF. Le tableau 1 représente la composition atomique et le taux des composants pour la couche de passivation obtenue après respectivement la pulvérisation assistée par l'azote (N_2) et la pulvérisation assistée par l'argon (Ar). La concentration d'éléments et le taux des composants sont basés sur la quantification des données XPS. Il est clair que dans les deux surfaces des couches de passivation (c'est-à-dire la surface opposée à la surface de la couche de passivation adjacente au substrat actif d'anode), les taux de Li_2O et de LiOH sont identiques, s'élevant ensemble à plus de 90 % de la composition, alors que, avec l'argon, une quantité inférieure de Li_2CO_3 résiduel et une quantité légèrement supérieure de LiNO_x ont été détectées.

Tableau 1 : Concentration d'éléments et taux de composants dans la surface de couche de passivation

[0119]

	Pulvérisation assistée par N_2	Pulvérisation assistée par Ar
Lithium (% at.)	60,14	59,65
Oxygène (% at.)	36,62	37,35
Phosphore (% at)	0	0
Azote (% at)	0,65	1,85
Carbone (% at)	2,59	1,16
Taux de composants $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{NO}_x$	49,2 %/41,3 %/7,4 %/2,1 %	49,9 %/41,8 %/3,1 %/5,2 %

Exemple 3

[0120] La même feuille de cuivre avec une couche de lithium métallique d'une épaisseur de $50 \mu\text{m}$ que dans l'exemple 1 a été utilisée en tant que substrat actif d'anode. Le même dispositif de pulvérisation et la même cible ont été utilisés pour la pulvérisation RF assistée par N_2 sur le lithium métallique.

[0121] Le substrat actif d'anode et le porte-échantillon ont été désormais placés dans la chambre de traitement de sorte que le lithium métallique soit orienté vers la cible de pulvérisation Li_3PO_4 , c'est-à-dire qu'une pulvérisation directe a été réalisée au moyen de cette configuration.

[0122] Après avoir placé le substrat actif d'anode dans la chambre, la chambre a été fermée et sa pression a été réduite à une pression de base de 5×10^{-8} mbar. De l'azote a été ajouté à la chambre à un débit de 6 sccm, la pression dans la chambre à $1,4 \times 10^{-2}$ mbar (c'est-à-dire la pression de travail) étant ainsi augmentée. Une puissance RF de 35 W a été appliquée pour amorcer le plasma de N_2 . Différentes durées de pulvérisation ont été employées : 5 min, 10 min, 15 min et 25 min.

[0123] Une XPS in situ a été réalisée à nouveau sur la surface (exposée) de la couche de passivation (c'est-à-dire la surface opposée à la surface de la couche de passivation adjacente au substrat actif d'anode), et la quantification de XPS a permis de déterminer le taux des composants dans la surface de la couche de passivation formée, sur la base des concentrations atomiques des éléments lithium, oxygène, azote, phosphore et carbone. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2. Après des durées de pulvérisation pouvant atteindre 25 minutes, la surface de la couche de passivation est constituée principalement de Li_2O et de LiOH . Il est considéré qu'une durée de pulvérisation de 25 minutes a donné les meilleurs résultats, parce que la surface de la couche de passivation respective présente la plus basse concentration de Li_2CO_3 par comparaison à la surface de la couche de passivations obtenue avec des temps de pulvérisation plus courts et plus longs.

Tableau 2 : Taux de composants de surface de couche de passivation

[0124]

Durée de pulvérisation	Li_2O (%)	LiOH (%)	$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (%)	Li_2CO_3 (%)
5 min	55,8	40,7	1,3	2,2
10 min	53,2	44,1	1,0	1,7
15 min	62,9	34,6	1,2	1,3
25 min	54,1	36,5	5,8	2,6

[0125] La même procédure a également été répétée mais pour des temps de pulvérisation de 50 minutes et de 2,5 heures. Il a été constaté de manière inattendue que la quantification de XPS ne permettait plus de distinguer entre le LiOH et le $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$. On pense que cela s'explique par le fait que, avec une augmentation de la concentration de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, la crête de $\text{O}1s$ qui permet de quantifier le LiOH commence à chevaucher le signal provenant du $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$.

[0126] La surface de la couche de passivation obtenue par une pulvérisation de 50 minutes présente les taux de composants suivants : 45 % de LiO , 52 % de $\text{LiOH} + \text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, et 3 % de Li_2CO_3 . La surface de la couche de passivation obtenue par une pulvérisation de 2,5 heures présente les taux de composants suivants : 29 % de LiO , 68 % de $\text{LiOH} + \text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, et 3 % de Li_2CO_3 .

[0127] Ensuite, une couche de LiF d'une épaisseur de 90 nm a été déposée sur la couche de passivation obtenue par une pulvérisation de 25 min. La couche de LiF a été déposée par évaporation thermique à 800°C . Une source d'évaporation thermique contenant du LiF a été utilisée. Par le dépôt de cette couche de LiF , des anodes au lithium métallique selon l'invention ont été obtenues.

[0128] L'épaisseur de la couche de passivation et de la couche de LiF de protection a été déterminée par l'image de microscopie électronique à balayage (SEM) en coupe transversale après pliage de l'anode et rupture de la couche de passivation et de la couche de LiF . Les images de SEM ont été prises avec une tension d'accélération de 5 kV en utilisant un microscope électronique à balayage (Zeiss Gemini) (détecteurs électroniques en lentille et secondaire). Il a été constaté que, après une pulvérisation de 25 minutes, suivie du dépôt d'une couche de protection de LiF , l'épaisseur totale, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche de passivation, était d'environ 700 nm.

[0129] La couche de passivation de l'anode, obtenue par une pulvérisation de 25 min, a été en outre analysée par spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) pour évaluer la composition à la surface de la couche de passivation et dans la masse de la couche de passivation. Tous les essais ont été effectués à une température ambiante en ultravide (UHV ; pression de base de 5×10^{-9} mbar) par la collecte de photoélectrons secondaires. Des électrons secondaires générés par l'échantillon sous la forme d'une fonction d'énergie photonique ont été capturés en utilisant un pico-ampèremètre pour mesurer le courant d'électrons de l'échantillon (Keithley 6517B). Le signal de rendement total d'électrons (TEY) est généré par des photoélectrons provenant d'une couche de surface d'une épaisseur de 10 nm. Le signal de rendement total de fluorescence (TFY) avec une analyse de profondeur de centaines de nanomètres a également été collecté pour comparer les espèces de surface à composants de masse.

[0130] La figure 11 représente les spectres de XAS au bord O K dans des modes TEY et TFY pour l'anode avec la pulvérisation de 25 min de la couche de passivation. Il est clair que du Li_2CO_3 est détecté uniquement dans le mode TEY,

ce qui indique que la phase de masse de la couche de passivation est sensiblement dépourvue de Li_2CO_3 , tandis que du Li_2O et du LiOH sont présents à la fois dans la surface et dans la phase de masse de la couche de passivation.

Exemple 4

[0131] Une cellule de pile symétrique selon l'invention a été préparée en utilisant l'anode de l'exemple 2 présentant une couche de passivation obtenue par une pulvérisation de 25 min, mais sans la couche de LiF de 90 nm au-dessus de la couche de passivation. L'anode a été utilisée pour les deux électrodes de la cellule de pile symétrique, et elle présentait un diamètre de 13 mm.

[0132] Une feuille de séparation en polypropylène (CG2400, Celgard LLC, USA) d'un diamètre de 17 mm a été utilisée comme séparateur. Un mélange à 2:1 (volume/volume) de DME et de 1,3-dioxolane (DOL) avec 1M lithium bis(trifluorométhylsulfonyl)amide (LiTFSI) et 0,5M d'additif LiNO_3 a été utilisé en tant qu'électrolyte. 100 μl de l'électrolyte a été injecté dans la cellule symétrique selon l'invention. La cellule a été fermée avec une clé dynamométrique.

[0133] Une cellule de pile symétrique de référence a également été préparée. La même feuille de cuivre d'une épaisseur de 13 μm avec une couche de lithium métallique d'une épaisseur de 50 μm de l'exemple 1 a été utilisée en tant que les électrodes. En d'autres termes, les électrodes n'ont pas de couche de passivation et n'ont pas de couche de protection d'anode au lithium métallique. Le même séparateur et le même électrolyte ont été utilisés, et la cellule a été fermée de la même manière que la cellule symétrique inventive en appliquant la même pression d'empilage.

[0134] Les deux cellules symétriques ont été assemblées dans une boîte à gants remplie d'argon, contenant moins de 0,4 ppm d' O_2 et moins de 0,8 ppm de H_2O .

[0135] Les deux cellules symétriques ont été cyclées par galvanostatisme à une capacité surfacique de 1,5 mAh/cm^2 et à une densité de courant de 1,0 mA/cm^2 et de 2,0 mA/cm^2 . La tension de coupure était ± 2 V. Le cyclage a été réalisé à 25 °C.

[0136] Les figures 12 et 13 représentent le profil de tension pour la cellule symétrique inventive et la cellule symétrique de référence en fonction du temps/du nombre de cycles de charge/décharge pour respectivement la densité de courant de 1,0 mA/cm^2 et la densité de courant de 2,0 mA/cm^2 . Il est clair que pour les deux densités de courant, la cellule symétrique inventive présente un comportement de cyclage stable à une valeur inférieure de surpotentiel pendant une durée significativement plus longue, c'est-à-dire un nombre significativement plus grand de cycles de charge/décharge.

[0137] A une densité de courant de 1,0 mA/cm^2 et à une capacité surfacique de 1,5 mAh/cm^2 (figure 12), la cellule inventive a un surpotentiel de seulement 12,4 mV à un cyclage de 200 heures et elle est restée stable pendant 1200 heures (400 cycles), alors que la cellule de référence a une hystérésis de 27,9 mV à un cyclage de 200 heures et est restée stable pendant seulement 278 heures (93 cycles). En outre, le surpotentiel des cellules de référence est supérieur au surpotentiel de la cellule inventive, ce qui indique une plus grande dégradation d'électrolyte et une plus grande accumulation de lithium mort (c'est-à-dire lithium résistif inactif), qui réduisent l'efficacité du transport des ions de lithium. Plus particulièrement, les cellules inventives n'ont pratiquement pas présenté de développement de surpotentiel jusqu'à 900 heures de cyclage, ce qui confirme l'efficacité de la couche de passivation de $\text{Li}_2\text{O/LiOH}$ dans le transport des ions de lithium et la réduction de la formation de dendrites.

[0138] A une densité de courant de 2,0 mA/cm^2 et à une capacité surfacique de 1,5 mAh/cm^2 (figure 13), la cellule inventive présente une hystérésis de seulement 24,1 mV à 100 heures de cyclage et est restée stable pendant plus de 300 heures (200 cycles), alors que la cellule de référence présente une hystérésis de 52,1 mV à 100 heures de cyclage et présente un comportement de cyclage déjà instable après 100 heures (moins de 100 cycles).

[0139] La figure 14A et la figure 14B représentent les images de SEM de la surface de l'anode de référence après 20 cycles, respectivement, de décharge (dépouillage de lithium) et de charge (placage de lithium) Sur la figure 14A, il est clair que de grands sténopés ont été formés après un dépouillage répété de lithium, ce qui engendre un placage irrégulier de lithium (figure 14B).

[0140] La figure 15A et la figure 15B représentent les images de SEM de la surface de l'anode inventive avec la couche de passivation de $\text{Li}_2\text{O/LiOH}$ après 20 cycles, respectivement, de décharge (dépouillage de lithium) et de charge (placage de lithium). Un dépôt beaucoup plus dense de lithium est observé sur l'anode inventive par comparaison à l'anode de référence (figure 15A par rapport à la figure 14A). Cela souligne l'importance de la couche de $\text{Li}_2\text{O/LiOH}$ pour améliorer la densité de dépôt de lithium sur l'anode et limiter la formation de lithium mort mousseux. Cela engendre un dépôt de lithium beaucoup plus régulier que pour l'anode de référence (figure 15B par rapport à la figure 14B).

Exemple 5

[0141] Les mêmes anodes inventive et de référence de l'exemple 4, c'est-à-dire à nouveau sans couche de 90 nm de LiF au-dessus de la couche de passivation, ont été utilisées pour assembler respectivement une pile complète inventive et une pile complète de référence. L'assemblage des cellules de pile a été à nouveau réalisé dans la boîte à gants remplie d'argon de l'exemple 4. En tant que la cathode pour les deux cellules de pile, une électrode LFP d'un diamètre de 13 mm (17,5 mg/cm^2) a été utilisée. La cathode a été poinçonnée et séchée d'un jour à l'autre à 120 °C sous vide afin d'éliminer toute l'eau restante, avant d'être transférée dans la boîte à gants remplie d'argon. L'électrolyte et le séparateur utilisés

sont identiques à ceux de l'exemple 4. Les cellules de pile ont été fermées avec une clé dynamométrique comme dans l'exemple 4, en appliquant la même pression d'empilage.

[0142] Les deux cellules symétriques ont été cyclées par galvanostatisme entre 2,5 V et 4 V après deux cycles de formation à C/10 (17 mA/g) puis à une capacité de 1,5 mAh/cm² et à une densité de courant de 1,0 mA/cm². Le cyclage a été réalisé à 25 °C.

[0143] La figure 16 et la figure 17 représentent la capacité de décharge et le rendement coulombien, respectivement, de la cellule de pile de référence et de la cellule de pile inventive, en fonction du nombre de cycles de charge/décharge. Sur la figure 17, il est clair que la cellule de pile inventive assure une capacité stable sur plus de 900 cycles. La cellule de pile de référence n'est stable que jusqu'à un maximum de 500 cycles, avec une réduction rapide des performances à chaque cycle supplémentaire (figure 16).

Exemple 6

[0144] Six cellules de poche identiques ont été préparées en utilisant l'anode de l'exemple 2 présentant une couche de passivation obtenue par pulvérisation RF assistée par N₂ pendant 25 min, et une couche de LiF de 90 nm sur la couche de passivation. Les cellules de poche ont été assemblées à l'intérieur d'une pièce sèche avec un point de condensation entre -55 °C et -64 °C. Les anodes avaient une aire de surface de 7,56 cm². Une cathode de LiFePO₄ (LFP) (charge 13 mg/cm², capacité de cellule 14 mAh) avec une aire de surface de 6,40 cm² a été utilisée. Les électrodes ont été séparées avec un séparateur Teijin de 16 µm. 60 µl d'électrolyte à base d'éther contenant 2M de sel de LiFSI a été utilisé dans les cellules de poche.

[0145] Les six cellules de poche ainsi assemblées ont été cyclées dans des conditions ambiantes et sans appliquer de pression externe en utilisant un système d'essai de pile NEWARE 15 cycles de formation ont été réalisés entre C/10 (courant d'environ 1,0 mA et densité de courant entre 0,10 et 0,20 mA/cm²) et C/3 (courant de 4 mA et densité de courant de 1 mA/cm²). Ensuite, les cellules de poche ont été cyclées par galvanostatisme entre 2,2 V et 3,8 V avec des protocoles de cyclage à une charge C/3 (courant de 4 mA, densité de courant de 1 mA/cm²) et à une décharge 1C (courant de 10 mA, densité de courant de 2 mA/cm²).

[0146] 30 cellules de poche de référence identiques ont également été essayées dans les mêmes conditions et en utilisant les mêmes protocoles de cyclage. Ces cellules de poche de référence comprenaient, en tant qu'anode, le substrat actif d'anode de l'exemple 2, mais sans aucune couche de passivation et sans aucune couche de protection d'anode au lithium métallique. La cathode, le séparateur et l'électrolyte étaient identiques à ceux des six cellules de poche inventives.

[0147] La figure 18 représente la capacité de décharge des six cellules de poche inventives identiques en fonction du nombre de cycles de charge/décharge. La ligne pointillée verticale représente les performances moyennes de cyclage des 30 cellules de poche de référence identiques. Il est clair que les cellules de poche inventives, présentant une couche de passivation et une couche de LiF de protection d'anode au lithium métallique, assurent une capacité stable pendant plus de 550 cycles, le nombre moyen de cycles étant d'environ 700. Par ailleurs, le nombre de cycles pendant lesquels ces six cellules sont stables est pratiquement similaire, ce qui indique que le procédé de production de l'anode inventive est répétable et reproductible. Néanmoins, les cellules de poche de référence assurent une capacité stable pendant seulement 500 cycles en moyenne. Ainsi, les cellules de poche inventives sont clairement plus performantes que les cellules de poche de référence.

Nomenclature

[0148]

- 1 Anode au lithium métallique
- 2 Substrat actif d'anode
- 3 Première couche de protection d'anode au lithium métallique
- 4 Surface de substrat actif d'anode
- 5 Deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique
- 6 Collecteur de courant d'anode
- 7 Couche comprenant du lithium métallique
- 8 Couche native d'impuretés
- 9 Couche de passivation
- 10 Anode au lithium métallique
- 11 Anode au lithium métallique
- 12 Anode au lithium métallique
- 13 Anode au lithium métallique
- 20 Cellule de pile avec anode au lithium métallique de référence
- 21 Cellule de pile avec anode au lithium métallique inventive
- 22 Cellule de pile avec anode au lithium métallique inventive

Revendications

1. Anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12, 13, 14) pour une pile, comprenant un substrat actif d'anode (2) comprenant du lithium métallique, et une première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) fournie sur une surface (4) du substrat actif d'anode (2), dans laquelle l'anode (1, 10, 11, 12, 13) comprend en outre un ou plusieurs parmi du carbonate de lithium (Li_2CO_3), de l'oxyde de lithium (Li_2O) et de l'hydroxyde de lithium (LiOH), caractérisée en ce que la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) comprend un premier halogénure de lithium.
2. Anode au lithium métallique (11, 13) selon la revendication 1, comprenant en outre une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique (5) fournie sur la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3), dans laquelle la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique (5) comprend un deuxième halogénure de lithium.
3. Anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12, 13, 14) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le premier halogénure de lithium et le deuxième halogénure de lithium facultatif, individuellement, sont de l'iodure de lithium (LiI) ou du fluorure de lithium (LiF).
4. Anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12, 13, 14) selon la revendication 3, dans laquelle la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) et/ou la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique facultative (5) comprennent du LiI et présentent une épaisseur entre 5 nm et 800 nm.
5. Anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12, 13, 14) selon la revendication 3 ou la revendication 4, dans laquelle la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) et/ou la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique facultative (5) comprennent du LiF et présentent une épaisseur entre 50 nm et 200 nm.
6. Anode au lithium métallique (11, 13) selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, comprenant une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique (5), dans laquelle le premier halogénure de lithium de la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) est du LiI , et le deuxième halogénure de lithium de la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique (5) est du LiF .
7. Anode au lithium métallique (10, 11) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le substrat actif d'anode (2) comprend une couche comprenant du lithium métallique (7) fournie sur une surface d'un collecteur de courant d'anode (6), et comprend en outre une couche native d'impuretés (8) sur la couche comprenant du lithium métallique (7), dans laquelle la couche native d'impuretés (8) comprend les un ou plusieurs parmi du Li_2CO_3 , du Li_2O et du LiOH .
8. Anode au lithium métallique (12, 13, 14) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant en outre une couche de passivation (9) comprenant les un ou plusieurs parmi du Li_2CO_3 , du Li_2O et du LiOH , dans laquelle la couche de passivation (9) est fournie entre le substrat actif d'anode (2) et la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3), et dans laquelle la surface de la couche de passivation (9) adjacente à la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) comprend au moins 80 % d'un ou plusieurs parmi du Li_2O , du LiOH et du $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (LiPON), dans laquelle x, y et z, individuellement, sont supérieurs à 0, tel que cela est mesuré par quantification à spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS).
9. Anode au lithium métallique (12, 13, 14) selon la revendication 8, dans laquelle la surface de la couche de passivation (9) adjacente à la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) comprend au plus 5 %, de préférence au plus 3 %, de Li_2CO_3 .
10. Anode au lithium métallique (12, 13, 14) selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, dans laquelle la couche de passivation (9) présente une épaisseur entre 100 et 1000 nm.
11. Anode au lithium métallique (14) selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans laquelle la surface de la couche de passivation (9) adjacente à la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) comprend du Li_2CO_3 , du Li_2O et du LiOH , tel que cela est mesuré par le signal de rendement total d'électrons (TEY) de spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS), et comprend en outre du Li_2O et/ou du LiOH dans la partie massive (16) de la couche de passivation (9), tel que cela est mesuré par le signal de rendement total de fluorescence (TFY) de XAS.
12. Pile lithium-ion comprenant l'anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12, 13, 14) selon l'une quelconque des revendications précédentes.
13. Pile lithium-ion selon la revendication 12, étant une pile secondaire.
14. Procédé de production d'une anode au lithium métallique (1, 10, 11, 12, 13, 14) comprenant un substrat actif d'anode (2) comprenant du lithium métallique, et une première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) comprenant un premier halogénure de lithium et fournie sur une surface (4) du substrat actif d'anode (2), le procédé comprenant le dépôt d'une première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) sur une surface (4) d'un substrat actif d'anode (2) comprenant du lithium métallique par évaporation thermique d'une première composition de revêtement, ce qui permet d'obtenir l'anode (1, 10, 11, 12, 13, 14), caractérisé en ce que la première composition de revêtement comprend un premier halogénure de lithium.

CH 720 397 A2

15. Procédé selon la revendication 14, comprenant en outre le dépôt d'une deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique (5) sur la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) par évaporation thermique d'une deuxième composition de revêtement comprenant un deuxième halogénure de lithium.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 et 15, dans lequel la première composition de revêtement et la deuxième composition facultative de revêtement, individuellement, présentent une température entre 200 °C et 1000 °C pendant l'évaporation thermique respective de celle-ci.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lequel le premier halogénure de lithium et le deuxième halogénure de lithium facultatif, individuellement, sont de l'iodure de lithium (LiI) ou du fluorure de lithium (LiF).
18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le premier halogénure de lithium et/ou le deuxième halogénure de lithium facultatif sont du LiI, et dans lequel la (les) composition(s) de revêtement respective(s) comprenant du LiI présente(nt) une température entre 250 °C et 400 °C pendant l'évaporation thermique respective de celle(s)-ci.
19. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le premier halogénure de lithium et/ou le deuxième halogénure de lithium facultatif sont du LiF, et dans lequel la (les) composition(s) de revêtement respective(s) comprenant du LiF présente(nt) une température entre 500 °C et 900 °C.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 19, dans lequel l'évaporation thermique de la première composition de revêtement et/ou la deuxième composition facultative de revêtement, individuellement, est effectuée entre 1 et 50 fois, de préférence entre 10 et 20 fois, ce qui permet d'obtenir, respectivement, la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3) et/ou la deuxième couche de protection d'anode au lithium métallique facultative (5).
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 20, comprenant en outre une étape de pulvérisation à radiofréquences (RF) assistée par gaz en utilisant un substrat cible comprenant du Li_3PO_4 , avant le dépôt de la première couche de protection d'anode au lithium métallique (3).
22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le gaz est de l'azote, de l'argon, de l'hélium ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
23. Procédé selon la revendication 21 ou 22, dans lequel le substrat cible comprenant du Li_3PO_4 présente une température entre 10 °C et 50 °C, de préférence entre 15 °C et 35 °C pendant la pulvérisation RF assistée par gaz.
24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, dans lequel la pulvérisation RF assistée par gaz présente une durée entre 5 minutes et 2,5 heures, de préférence entre 5 minutes et 60 minutes.

Fig. 1

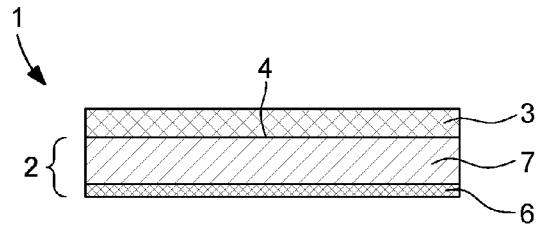


Fig. 2

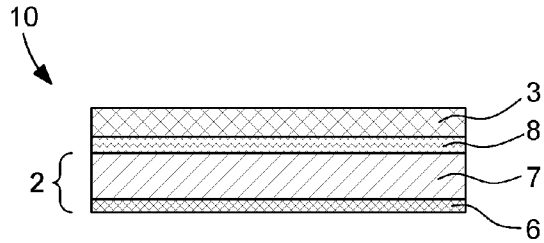


Fig. 3

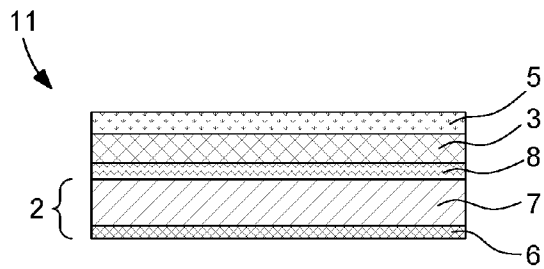


Fig. 4

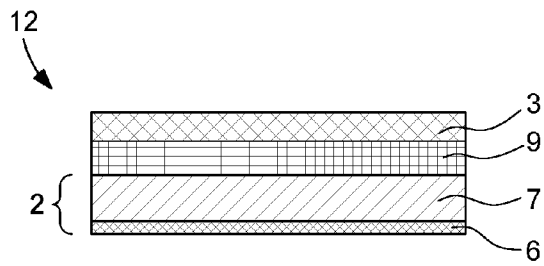


Fig. 5

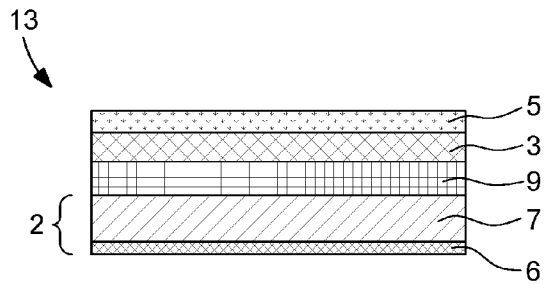


Fig. 6

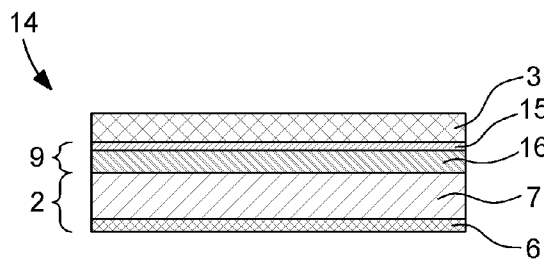


Fig. 7

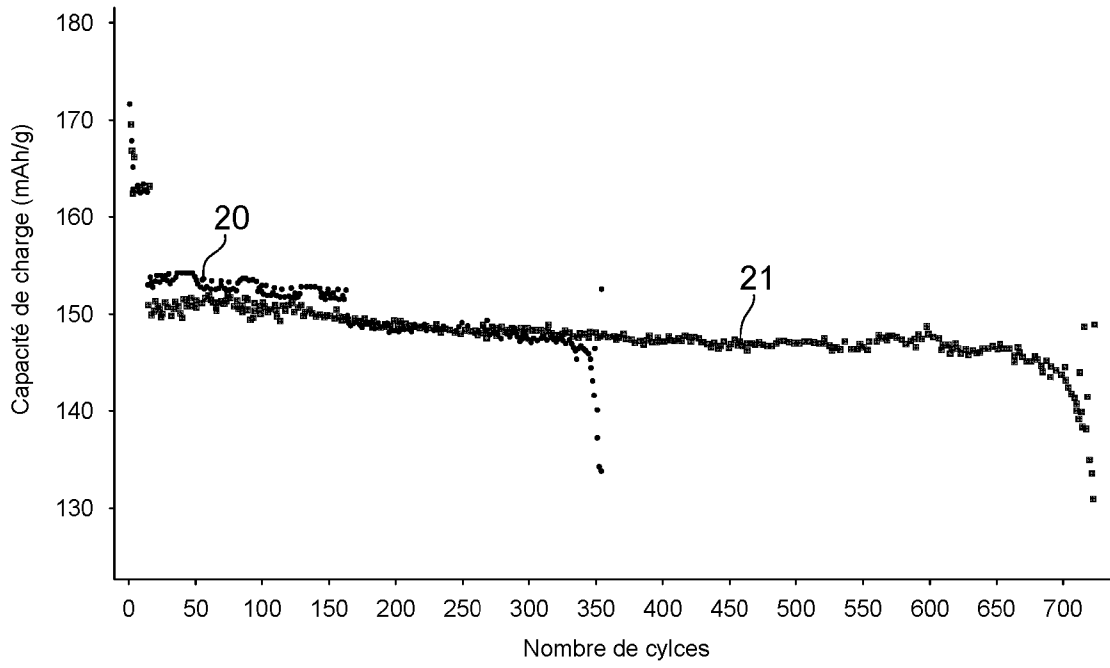


Fig. 8

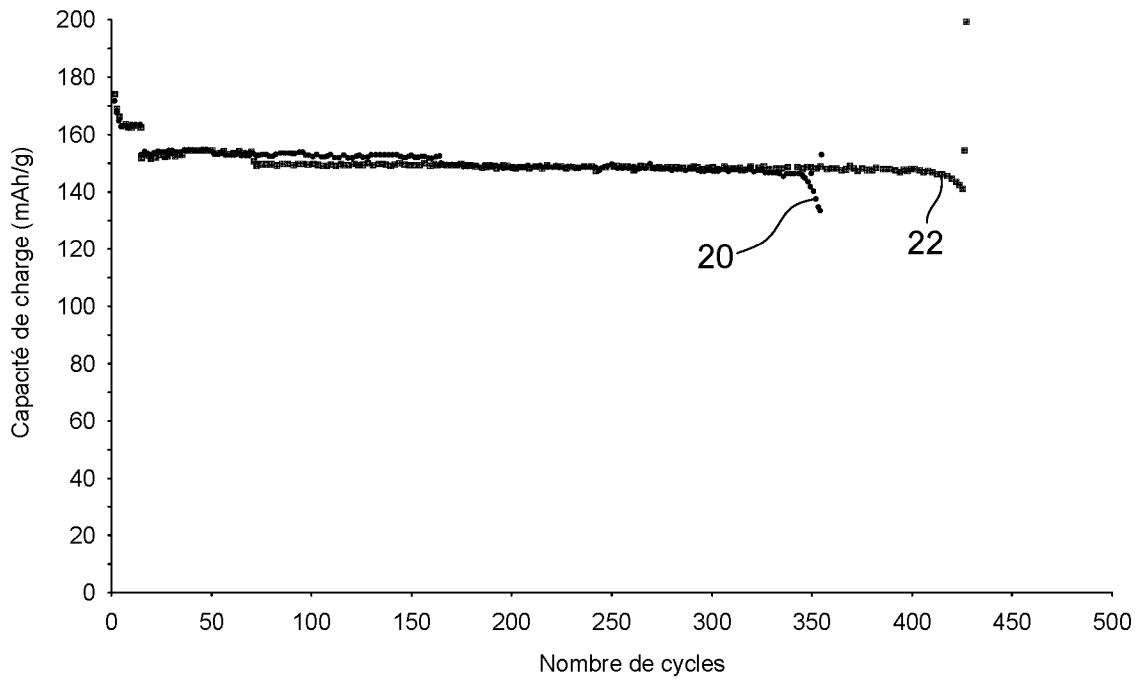


Fig. 9

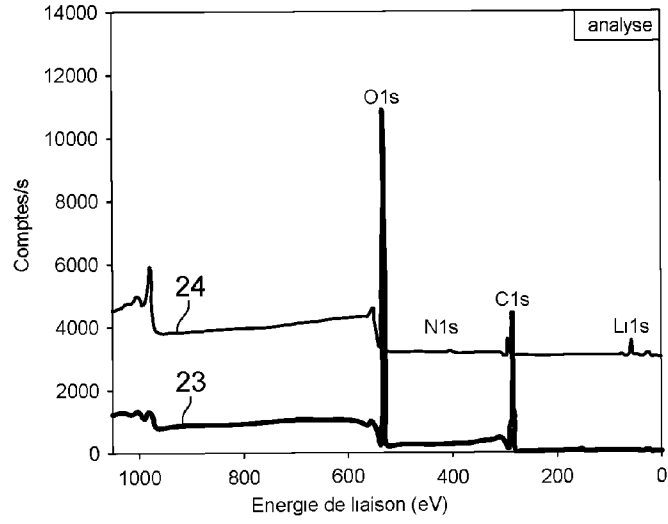


Fig. 10

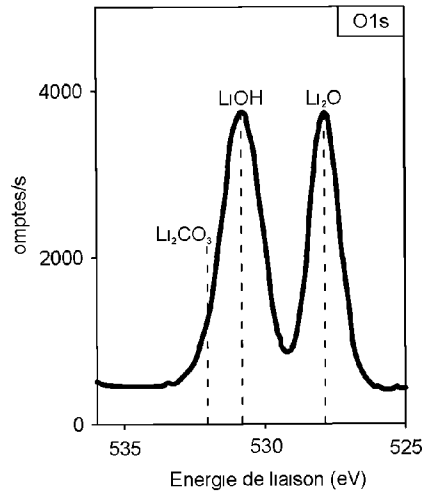


Fig. 11

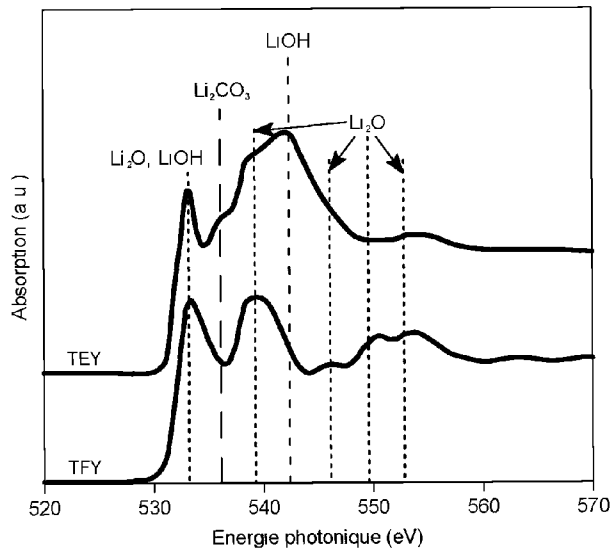


Fig. 12

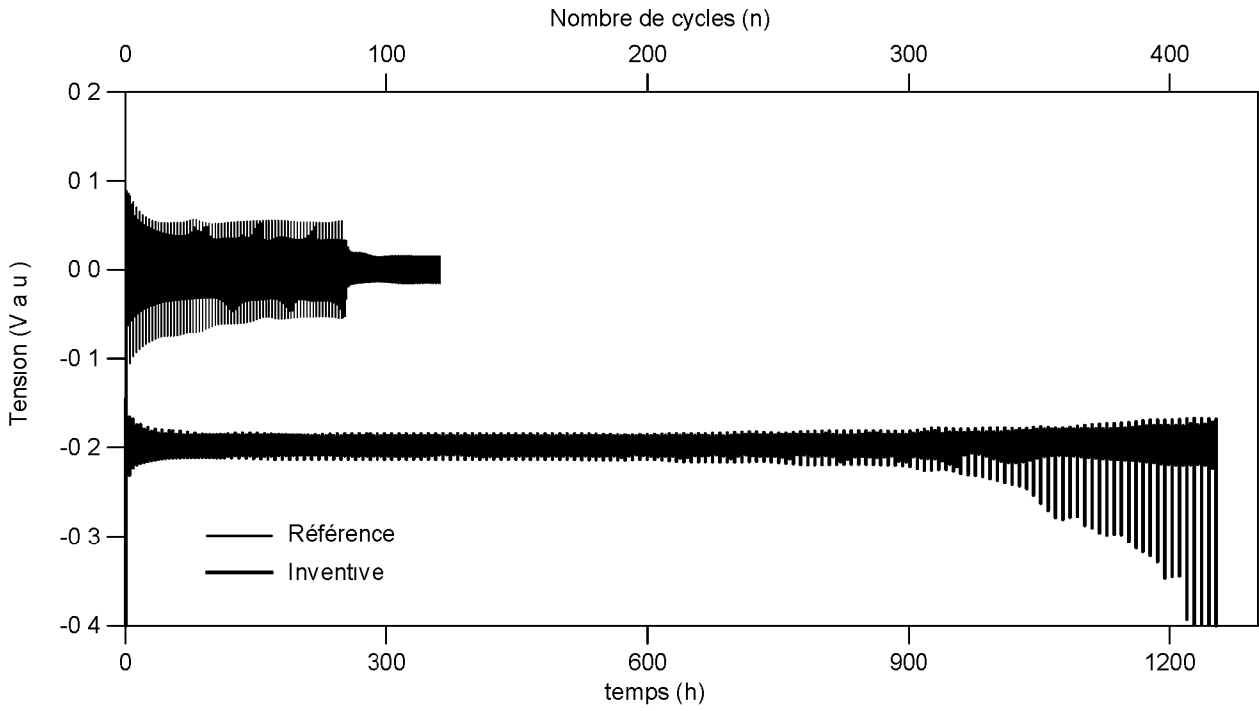


Fig. 13

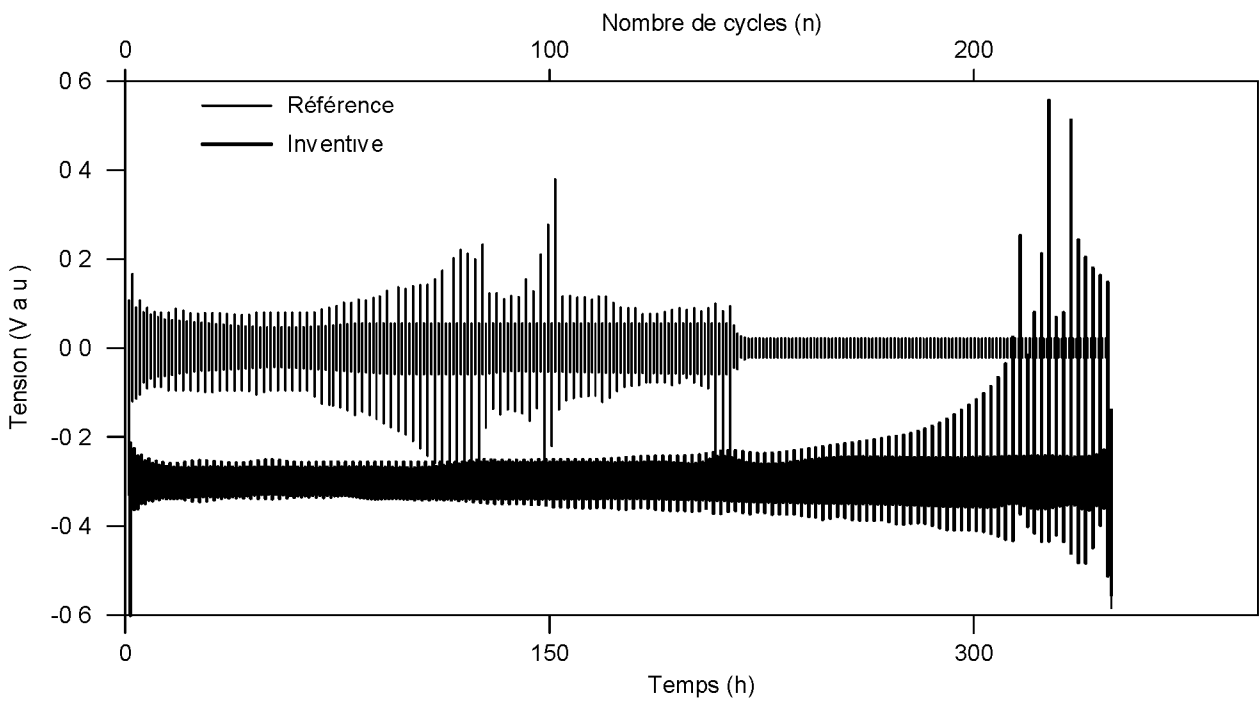


Fig. 14A

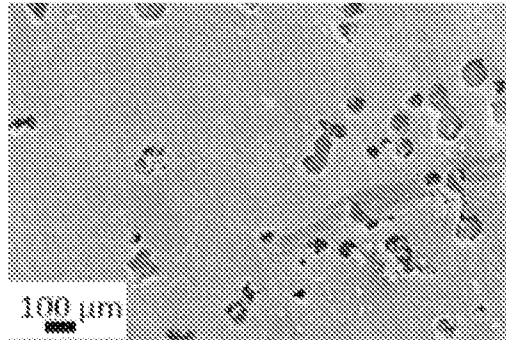


Fig. 14B

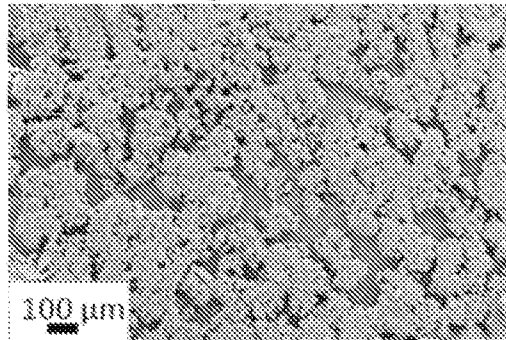


Fig. 15A

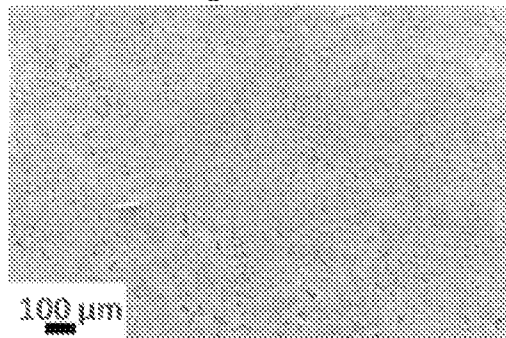


Fig. 15B

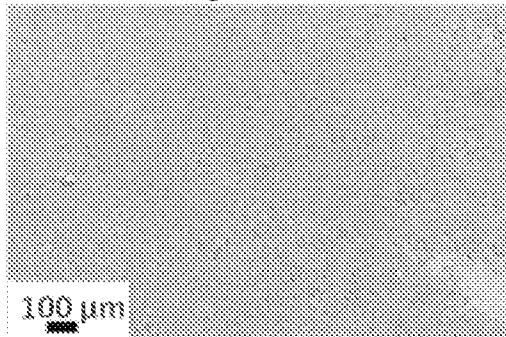


Fig. 16

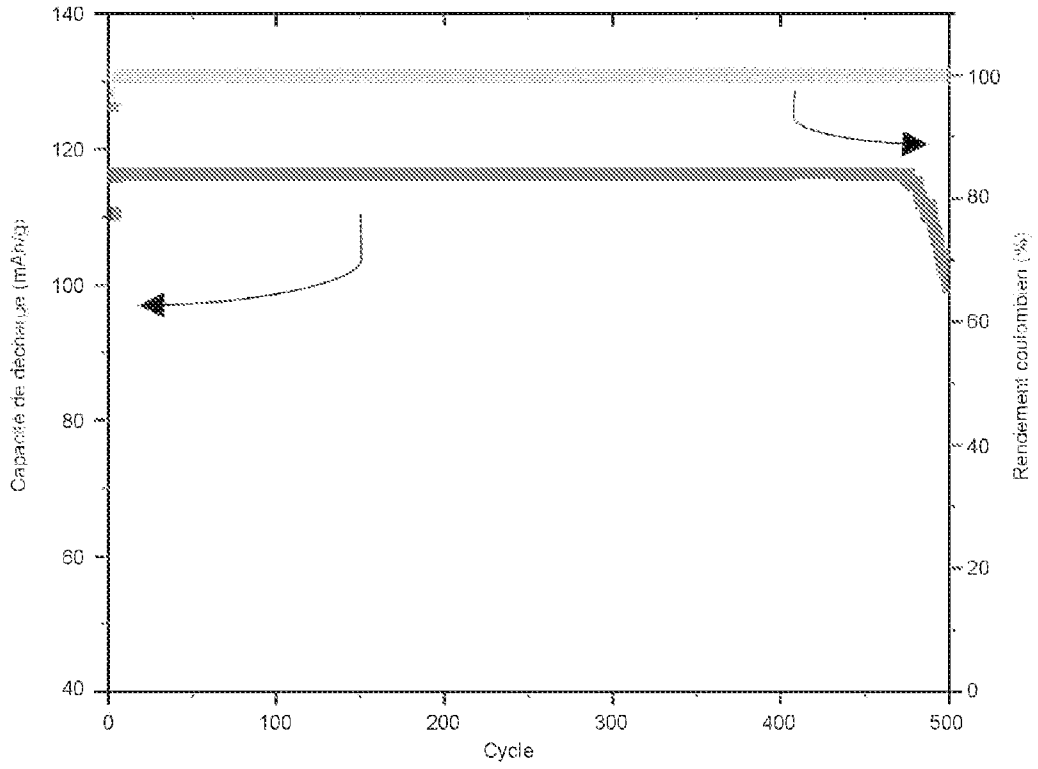


Fig. 17

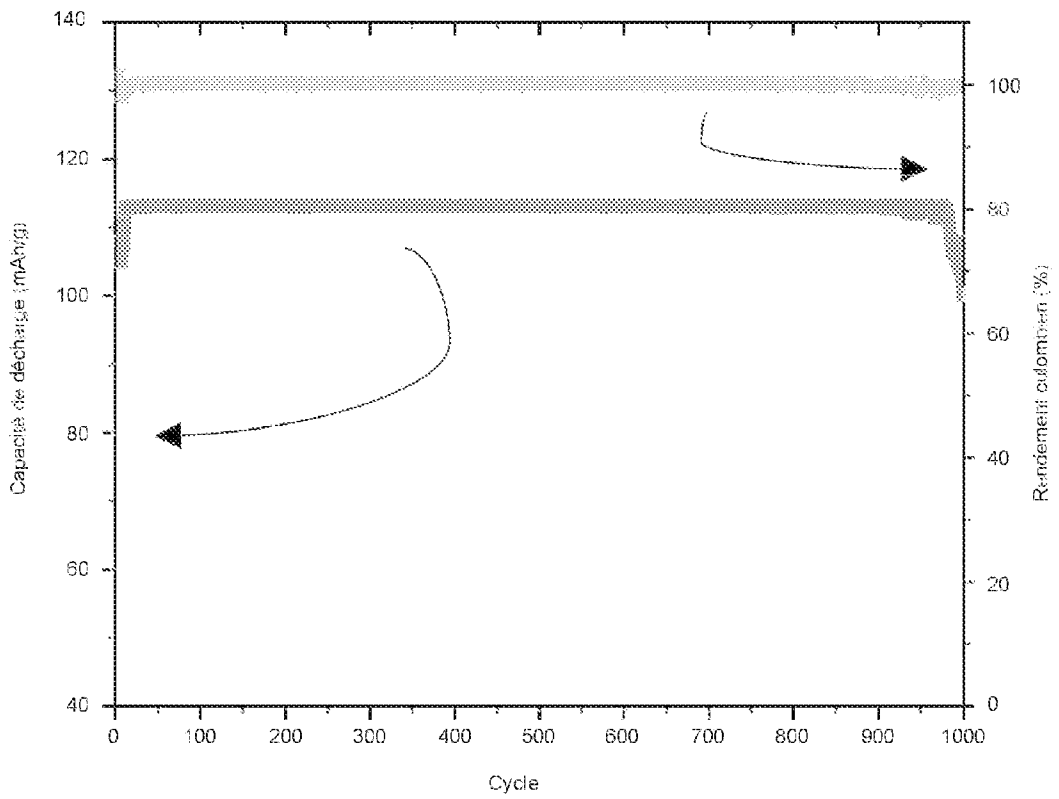


Fig. 18

