

⑤④ Procédé de fluoration d'une surface de lithium métallique.

②② Date de dépôt : 12.04.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement public —FR et SAFT Société par
actions simplifiée — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 13.10.23 Bulletin 23/41.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 12.07.24 Bulletin 24/28.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : CHAVILLON Benoit, LY Clémence et
PICARD Lionel.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement public, SAFT Société par actions
simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet NONY.



Description

Titre de l'invention : Procédé de fluoration d'une surface de lithium métallique

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne le domaine des batteries au lithium, en particulier de troisième (batteries lithium-ion) ou quatrième génération (batteries tout-solides), et en l'occurrence tout type de batteries au lithium utilisant des électrolytes liquides ou solides.
- [0002] Plus précisément, la présente invention concerne des batteries mettant en œuvre une électrode négative en lithium métallique. Elle concerne plus particulièrement un procédé pour accéder à la formation d'une couche protectrice en fluorure de lithium (LiF) en surface de l'électrode négative en lithium métal.

Technique antérieure

- [0003] Les batteries au lithium sont de plus en plus utilisées comme sources d'énergie autonome, en particulier dans les équipements portables, où ils remplacent progressivement les accumulateurs nickel-cadmium (NiCd) et nickel-hydrure métallique (NiMH). Cette évolution s'explique par l'amélioration continue des performances des accumulateurs au lithium, leur conférant ainsi des densités d'énergie nettement supérieures à celles proposées par les filières NiCd et NiMH. Les batteries au lithium trouvent de multiples applications, notamment dans les nouvelles technologies de l'information et de la communication (NTIC), des dispositifs médicaux, les véhicules électriques, le stockage de l'énergie de cellules photovoltaïques, etc.
- [0004] Les batteries à base d'ions lithium en tant que dispositifs de stockage d'énergie nécessitent une capacité accrue. En ce qui concerne le choix des électrodes négatives des batteries au lithium, le lithium métallique (Li métal) constitue en théorie un des meilleurs candidats du fait de sa capacité théorique élevée et de son faible potentiel rédox.
- [0005] Toutefois, la nature hautement réactive du Li métal résulte dans la formation d'une couche de passivation appelée SEI (« Solid Electrolyte Interphase » en terminologie anglo-saxonne) instable formée sur la surface de l'électrode négative (anode) en Li métal par réaction du métal Li et de l'électrolyte, ce qui entrave ses performances comme anode pour les batteries au lithium.
- [0006] Plus particulièrement, pendant la charge/décharge, l'électrode négative en Li métal utilise un mécanisme de lithiation/dé-lithiation à sa surface. Pendant ce procédé et du fait de la haute réactivité du lithium, une interface instable se forme et s'effondre à plusieurs reprises sur sa surface, et s'accompagne d'une consommation d'électrolyte et

d'une expansion dimensionnelle importante, ce qui dégrade les propriétés de l'anode. Ainsi, au cours de l'évolution du cycle, l'apparition continue de cette couche interfaciale indésirable amène des défauts de cyclage, en particulier l'accumulation d'une couche électrochimique inactive, la croissance de dendrites ou la création de mousse de lithium en re-lithiation, pouvant conduire à une détérioration des caractéristiques de cyclage de l'anode de Li métal, voire jusqu'à provoquer un court-circuit de la batterie.

- [0007] En vue de pallier ces inconvénients, des études ont déjà porté sur la mise en œuvre d'une couche de LiF en surface d'une électrode en Li métal à des fins d'obtenir de meilleures performances de cyclage, dans des essais de batteries symétriques (constituées de deux électrodes de Li métal identiques), de batteries lithium-soufre (Li-S) ou lithium-air (Li-air).
- [0008] A titre d'exemple, on peut citer la publication de Dingchang Lin *et al.* [1] qui propose la formation d'une couche de LiF en surface du lithium métallique *via* la réaction d'un gaz, le Fréon R134a (1,1,1,2-tétrafluoroéthane) avec le lithium métal. Après interaction entre le gaz et le lithium, une analyse XPS permet d'identifier des traces en surface de LiF, qui disparaissent après abrasion de cette surface. Le revêtement de LiF permet d'accéder à une stabilité des batteries en cyclage élevée, avec une capacité très stable, contrairement à celle obtenue à partir d'électrodes en lithium métal pur.
- [0009] Diverses méthodes alternatives ont également été proposées pour opérer le dépôt par voie physique de LiF sur du lithium. On peut citer la méthode proposée dans le document
- US 2021/0036320 pour former une couche protectrice de LiF à la surface d'une anode de lithium métal, comprenant l'immersion, sous atmosphère sèche de gaz protecteur, de l'anode de lithium métallique dans un liquide ionique contenant du fluor ou l'étalement du liquide ionique contenant du fluor sur la surface de l'anode de lithium métal.
- [0010] D'autres techniques pour accéder à une couche protectrice du lithium métallique ont encore été décrites. Ainsi, par exemple, le document US 9,073,120 propose une méthode de préparation de lithium métallique passivé en surface, dans lequel le lithium métallique, sous forme de poudre, est traité avec un agent de passivation de type $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3-x}\text{F}_x]$ avec $x=0, 2$ ou 4 , en particulier avec du tris(oxalate)phosphate de lithium, en solvant aprotique polaire, à des températures comprises entre 100 et 175 °C.
- [0011] Le document EP 2 246 134 propose par ailleurs une méthode de passivation d'une poudre de lithium métallique, comprenant le chauffage du lithium à une température au-delà de son point de fusion dans une huile hydrocarbonée, et la fluoration à l'aide de gaz fluorés, de perfluorocarbones ou de composés inorganiques fluorés.

- [0012] Dans la publication Feihong Ren *et al.* [2], la méthode de protection du lithium métal implique le traitement de nanoparticules carbonées pour former des agglomérats carbonés à liaisons $-CF_x$, qui servent de structure hôte pour le lithium métal. Cette méthode, bien que permettant, au cours du cyclage, de générer une couche de passivation à base de LiF, est très énergivore. Cette technique est également employée dans la publication de Yong Jun Gong *et al.* [3], à partir de graphène partiellement fluoré, qui induit la formation de LiF pendant le cyclage.
- [0013] On peut encore citer la méthode de fluoration de surface mise en œuvre dans la publication de Jie Zhao *et al.* [4], dans laquelle du gaz fluor est généré *in situ* dans une chambre à partir de précurseurs de type fluoropolymères, et réagit avec une surface de lithium métal positionnée au-dessus de la chambre. Cette technique est là encore très énergivore et complexe, et met par ailleurs en œuvre des gaz fluorés hautement toxiques.
- [0014] Dans une autre alternative de mise en œuvre développée par Jung-Hun Lee *et al.* [5], la fluoration est opérée *in situ* via l'utilisation d'un séparateur biphasique en cellulose/PVDH-HFP (poly(vinylidène fluoride-co-hexafluoropropylène)). Par contact avec l'électrode de lithium métal au sein de la cellule, une phase riche en LiF est produite en surface et conduit à une amélioration de la stabilité en cyclage. La réaction conduisant à la formation de LiF produit toutefois également des groupements OH qui sont susceptibles de générer des espèces indésirables.
- [0015] Enfin, on peut encore citer, comme autre technique proposée pour former une couche protectrice de LiF en surface du lithium, l'application au niveau de la surface de lithium métal d'une membrane, préalablement formée, riche en LiF, et associant des agents conducteurs et des liants [6]. Là encore, cette technique est complexe puisqu'elle requiert la préparation au préalable d'une membrane spécifique.
- [0016] Ainsi, d'une manière générale, les méthodes proposées jusqu'à présent pour former une couche protectrice au niveau d'une électrode de Li métal nécessitent des montages particulièrement complexes, sont coûteuses à mettre en œuvre, ou encore utilisent des produits toxiques. En tout état de cause, de telles méthodes sont difficilement transposables pour une production à l'échelle industrielle.
- [0017] Il demeure donc un besoin de disposer d'une méthode, aisée à mettre en œuvre, peu coûteuse en termes de matériel et de conditions, permettant de protéger de manière efficace une électrode de Li métal des différents mécanismes de dégradation pouvant intervenir au cours du cyclage de la batterie au lithium à base d'une telle électrode de Li métal.

Résumé de l'invention

- [0018] La présente invention vise précisément à proposer un nouveau moyen pour opérer, de

manière aisée et peu coûteuse, la fluoration d'une surface de lithium métallique et, en particulier, pour accéder à une couche protectrice de LiF en surface d'une électrode de lithium métallique destinée à former l'anode dans une batterie au lithium.

[0019] Ainsi, l'invention concerne, selon un premier de ses aspects, un procédé de fluoration d'une surface de lithium métallique (ou « Li métal ») solide, comprenant au moins une étape de mise en contact de ladite surface de lithium métallique solide, avec au moins une molécule organique, à l'état liquide, comprenant au moins un cycle aromatique porteur de liaisons C-F labiles.

[0020] Comme détaillé dans la suite du texte, le procédé de fluoration selon l'invention peut comprendre plus particulièrement les étapes consistant en :

(1) disposer d'un substrat présentant, au niveau d'au moins l'une de ses faces, une couche de Li métal solide ;

(2) mettre en contact la surface de ladite couche de Li métal solide avec au moins une molécule organique, à l'état liquide, comprenant au moins un cycle aromatique porteur de liaisons C-F labiles, pendant une durée suffisante à la formation, sur ladite surface, de LiF ; et

(3) éventuellement, ultérieurement à l'étape (2), éliminer la ou les molécules organiques résiduelles de la surface traitée, en particulier par évaporation.

[0021] L'étape (2) peut être renouvelée une ou plusieurs fois avant mise en œuvre de l'étape (3) optionnelle.

[0022] Alternativement, l'ensemble des étapes (2) et (3) peuvent être renouvelées au moins une fois à l'issue de l'étape (3).

[0023] Au sens de la présente invention, on entend par fluoration, la formation de LiF au niveau de la surface de lithium métallique traitée selon le procédé de l'invention.

[0024] Comme détaillé dans la suite du texte, la molécule organique, à l'état liquide, comprenant au moins un cycle aromatique porteur de liaisons C-F labiles, mise en œuvre dans le procédé de l'invention, peut plus particulièrement comprendre au moins un groupe polyfluorophényle, de préférence un groupe perfluorophényle. Des exemples de telles molécules organiques sont décrits plus précisément dans la suite du texte. Selon un mode de réalisation particulier, ladite molécule peut être du 2,3,4,5,6-pentafluorostyrène (noté PFS, CAS 653-34-9).

[0025] Des molécules organiques perfluorées ont déjà été proposées dans le domaine des batteries, mais pour des usages différents de celui considéré selon l'invention.

[0026] Par exemple, le PFS a été décrit en tant qu'additif de l'électrolyte à des fins de stabiliser une électrode de graphite [7]. Ainsi, cet usage est très différent de celui de la présente invention, où un contact direct est opéré entre le lithium métal et la molécule perfluorée à l'état liquide.

[0027] On peut encore citer la publication de Kavan *et al.* [8] qui propose de faire réagir en

phase gazeuse de l'hexafluorobenzène et du tétradécafluorohexane avec un amalgame de lithium pour former un mélange solide et intime contenant du fluorure de lithium et un matériau carboné conducteur électronique. Cette réaction n'est nullement proposée pour former une couche protectrice de LiF en surface d'une anode de Li métal. En tout état de cause, cette réaction très forte ne permet pas de former une couche fine de LiF en surface de lithium métal, et est donc inappropriée pour stabiliser une électrode de lithium métal au cours du cyclage d'une batterie au lithium.

- [0028] Comme illustré dans les exemples qui suivent, les inventeurs ont montré qu'il est possible d'accéder à la formation de LiF en surface de Li métal, en mettant directement au contact la surface de lithium métallique solide, avec une molécule organique présentant un groupement aromatique porteur de liaisons C-F labiles, à l'état liquide.
- [0029] Avantageusement, à la différence des méthodes déjà proposées pour générer une couche protectrice de LiF, le procédé de l'invention ne nécessite aucune mise en œuvre particulière du lithium métal. En particulier, il ne requiert pas de mettre en œuvre le lithium métal sous forme particulaire.
- [0030] Également, le procédé de fluoration selon l'invention peut être mis en œuvre au niveau de tout type de surface de Li métal solide, par exemple sur du Li métal supporté par du cuivre, ou encore sur un substrat de Li métal seul, autrement au niveau d'un substrat autosupporté de Li métal.
- [0031] Le procédé de fluoration est également adapté au traitement de fluoration d'une unique face de Li métal d'un substrat ou des deux faces de Li métal d'un substrat, en particulier de manière simultanée.
- [0032] Avantageusement, le traitement de fluoration selon l'invention est opéré directement sur la surface de lithium métallique à l'état solide, et ne requiert par conséquent aucune étape de traitement thermique du lithium métallique pour l'amener, par exemple, à l'état fondu.
- [0033] Avantageusement, le procédé de l'invention est mis en œuvre pour la formation d'une couche de LiF à la surface du lithium métallique, en particulier d'épaisseur comprise entre 1 nm et 3 μ m, en particulier entre 1 nm et 200 nm.
- [0034] De manière avantageuse, le procédé de l'invention peut être mis en œuvre directement pour traiter une électrode de lithium métallique, en particulier destinée à former l'électrode négative (anode) dans une batterie au lithium.
- [0035] L'invention concerne ainsi, selon un autre de ses aspects, l'utilisation du procédé de fluoration selon l'invention, pour former une couche protectrice de LiF en surface d'une électrode de lithium métallique, en particulier destinée à former l'anode dans une batterie au lithium, en particulier dans une batterie lithium-métal, lithium-soufre ou lithium-air.
- [0036] Ainsi, l'invention concerne encore un procédé de formation d'une couche protectrice

de LiF en surface d'une électrode de lithium métallique destinée à une batterie au lithium, comprenant au moins les étapes consistant en :

- (1) disposer d'une électrode de lithium métallique ;
- (2) mettre en contact la surface de lithium métal solide d'au moins l'une des faces de ladite électrode avec au moins une molécule organique, à l'état liquide, comprenant au moins un groupement aromatique porteur de liaisons C-F labiles, pendant une durée suffisante à la formation sur ladite surface de LiF ; et
- (3) éventuellement, ultérieurement à l'étape (2), éliminer la ou les molécules organiques résiduelles de la surface traitée, en particulier par évaporation.

[0037] Avantageusement, le procédé de l'invention ne requiert pas, à la différence de nombreuses méthodes déjà proposées pour la protection d'électrodes de lithium métal, telles qu'évoquées précédemment, d'équipements particuliers, ni de chauffage à de hautes températures. Le procédé de l'invention est ainsi aisé à mettre en œuvre, et s'avère avantageux en termes de coût, tant au niveau du matériel que des conditions de mise en œuvre.

[0038] De manière avantageuse, le procédé de l'invention peut être aisément transposable pour une production à échelle industrielle. Il peut être par exemple adapté, *via* des trempages en ligne d'une bande de lithium, à une production à grande échelle.

[0039] Avantageusement, le procédé de l'invention permet de former une couche de LiF protectrice de la surface de l'électrode de lithium métallique, sans contrevenir au fonctionnement de la batterie.

[0040] La couche de LiF protectrice en surface du lithium métallique est en particulier fine et dense.

[0041] La couche de LiF formée en surface d'une électrode de lithium métallique s'avère particulièrement avantageuse pour améliorer les performances en cyclage de la batterie au lithium formée à partir de l'électrode de lithium métallique.

[0042] Comme détaillé dans la suite du texte, une électrode de lithium métallique présentant une couche protectrice de LiF formée selon l'invention peut trouver des applications dans diverses batteries au lithium métal, mettant en œuvre tout type d'électrolyte, liquide ou solide, notamment dans les prochaines générations de batteries au lithium-soufre et lithium-air.

[0043] D'autres caractéristiques, variantes et avantages du procédé de fluoration de la surface de lithium métallique selon l'invention, et de l'électrode protégée par une couche protectrice de LiF ainsi obtenue, ressortiront mieux à la lecture de la description, des exemples et figures qui vont suivre, donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

[0044] Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... », « allant de ... à ... » et « variant de ... à ... » sont équivalentes et entendent signifier que les bornes

sont incluses, sauf mention contraire.

Brève description des dessins

- [0045] [Fig.1] présente le spectre XPS de survol ([Fig.1]-a) et les spectres XPS de C1s, Li1s, O1s et F1s ([Fig.1]-b) obtenus par analyse de la surface de l'électrode de lithium métallique à l'issue du traitement de fluoration décrit en exemple 1 ;
- [0046] [Fig.2] présente les diagrammes de Nyquist ($\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$), obtenus par spectroscopie d'impédance pour des piles boutons symétrique $\text{Li}^0/\text{électrolyte}/\text{Li}^0$ fabriquées à partir des électrodes de lithium métallique ayant été soumises au traitement de fluoration selon l'invention (« LiF sur Li 220 μm », « LiF sur Li 20 μm ») et pour des boutons symétrique $\text{Li}^0/\text{électrolyte}/\text{Li}^0$ fabriquées à partir des électrodes de lithium métallique sans traitement de fluoration (« Li 220 μm » et « Li 20 μm ») comme décrit en exemple 2 ;
- [0047] [Fig.3] présente l'évolution du potentiel moyen des plateaux de charge/décharge en fonction du nombre de cycles effectués pour une pile bouton symétrique $\text{Li}^0 / \text{électrolyte}/\text{Li}^0$ mettant en œuvre deux électrodes en lithium métallique ayant été soumises au traitement de fluoration selon l'invention, pour un cyclage opéré avec une densité de courant de 0,1 mA/cm² et une capacité de 1 mAh/cm², comme décrit en exemple 2.

Description détaillée

MOLECULE ORGANIQUE AROMATIQUE POLYFLUOREE

- [0048] Comme indiqué précédemment, le procédé de l'invention fait intervenir la mise en contact directe du lithium métal avec une molécule organique à l'état liquide, comprenant au moins un cycle aromatique porteur de liaisons C-F labiles, notées également liaisons « C_{Ar}-F ».
- [0049] Le cycle aromatique de ladite molécule est porteur d'au moins deux liaisons C_{Ar}-F labiles, de préférence au moins trois liaisons C_{Ar}-F labiles, encore plus préférentiellement d'au moins quatre liaisons C_{Ar}-F labiles, par exemple de cinq liaisons C_{Ar}-F labiles.
- [0050] Par « labile », on entend une liaison « C_{Ar}-F », autrement dit une liaison entre un atome de carbone du cycle aromatique et un atome de fluor, apte à se rompre sous l'action du lithium métal Li^0 agissant comme donneur d'électron, pour former du fluorure de lithium (LiF).
- [0051] La molécule mise en œuvre selon l'invention sera plus simplement désignée dans la suite du texte sous l'appellation « molécule aromatique polyfluorée ».
- [0052] Par « polyfluoré(e) », on entend ainsi désigner le fait que le cycle aromatique de ladite molécule mise en œuvre selon l'invention (ou ladite molécule) est porteur d'au moins deux atomes de fluor.

- [0053] Il est entendu que le procédé de l'invention peut mettre en œuvre une unique molécule aromatique polyfluorée à l'état liquide ou un mélange liquide d'au moins deux molécules aromatiques polyfluorées.
- [0054] La molécule aromatique polyfluorée selon l'invention comprend plus particulièrement au moins un groupement aryle partiellement fluoré ou perfluoré.
- [0055] Par « perfluoré », on entend désigner un groupement (par exemple, aryle), où l'ensemble des atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de fluor.
- [0056] Par « partiellement fluoré », on entend désigner un groupement (par exemple, aryle), où seule une partie des atomes d'hydrogène (un ou plusieurs atomes d'hydrogène) ont été substitués par des atomes de fluor.
- [0057] De préférence, la molécule mise en œuvre selon l'invention est porteuse d'au moins un groupement aryle perfluoré, en particulier d'au moins un groupement phényle perfluoré.
- [0058] De préférence, ladite molécule aromatique polyfluorée se présente à l'état liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 1013,25 hPa).
- [0059] De préférence, ladite molécule aromatique polyfluorée présente un point d'ébullition, à pression atmosphérique, compris entre 50 °C et 180 °C, en particulier entre 100°C et 150 °C.
- [0060] De préférence, ladite molécule aromatique polyfluorée présente un poids moléculaire compris entre 100 et 1 000 g.mol⁻¹, en particulier compris entre 180 et 500 g.mol⁻¹.
- [0061] Les molécules aromatiques polyfluorées peuvent être disponibles dans le commerce ou préparées, préalablement à la mise en œuvre du procédé de l'invention, par des méthodes de synthèse connues de l'homme du métier.
- [0062] En particulier, la molécule aromatique polyfluorée n'est pas de nature polymérique. Elle est distincte ainsi d'homopolymères ou de polymères.
- [0063] Également, ladite molécule aromatique polyfluorée est en particulier non ionique. En particulier, il ne s'agit pas d'un sel, en particulier d'un liquide ionique.
- [0064] Dans le cadre de l'invention, on entend par :
- « C_{t-z} » où t et z sont des entiers, une chaîne carbonée pouvant avoir de t à z atomes de carbone ; par exemple C₁₋₄ une chaîne carbonée qui peut avoir de 1 à 4 atomes de carbone ;
 - « alkyle », un groupe aliphatique saturé, linéaire ou ramifié ; par exemple un groupe C₁₋₄-alkyle représente une chaîne carbonée de 1 à 4 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, plus particulièrement un méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, *tert*-butyle ;
 - « alkylène », un radical divalent saturé, linéaire ou ramifié, dérivé d'un alkyle. Par exemple un groupe C₁-C₃-alkylène représente une chaîne carbonée saturée, linéaire ou

ramifiée, de 1 à 3 atomes de carbone, par exemple un méthylène, éthylène, 1-méthyléthylène ou propylène ;

- « groupement polycyclique », un groupement présentant deux ou plusieurs noyaux (cycles), condensés (ortho-condensés ou ortho- et péri-condensés) les uns aux autres, c'est-à-dire présentant, deux à deux, au moins deux carbones en commun.

- « cycloalkyle », un groupe alkyle cyclique, par exemple un cycloalkyle en C_3 à C_{20} représente un groupe carboné cyclique de 3 à 20 atomes de carbone, par exemple un cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle ;

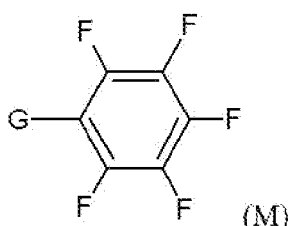
- « aryle », un groupe monocyclique ou polycyclique aromatique, comportant plus particulièrement de 4 à 14 atomes de carbone, de préférence de 4 à 9 atomes de carbones. De préférence, il s'agit d'un groupe phényle.

- « alcoxy », un radical alkyle lié à un atome d'oxygène.

[0065] Selon un mode de réalisation particulier, ladite molécule aromatique polyfluorée mise en œuvre dans le procédé de l'invention comprend au moins un groupement pentafluorophényle.

[0066] Dans un mode de réalisation particulier, ladite molécule aromatique polyfluorée présente la formule (M) suivante :

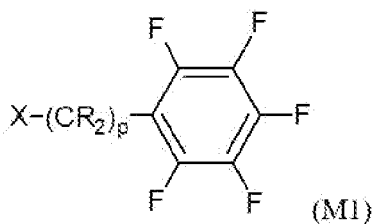
[0067] [Chem.1]



où G est un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, cyclique ou non, pouvant présenter une ou plusieurs insaturations, éventuellement porteur d'un ou plusieurs atomes de fluor, pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou un ou plusieurs groupes carbonyle (C=O).

[0068] Selon un mode de réalisation particulier, ladite molécule aromatique polyfluorée est de formule (M1) suivante :

[0069] [Chem.2]



dans laquelle :

p vaut 0 ou est un entier compris entre 1 et 4 ;

R représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un atome de fluor ;

X représente un atome d'hydrogène, un atome de fluor ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atome(s) d'oxygène et/ou groupe(s) carbonyle, ayant de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.

[0070] De préférence, $-(CR_2)_p-$ dans la formule (M1) représente un groupe alkylène $-(CH_2)_p$ - ou perfluoralkylène $-(CF_2)_p-$, en particulier un groupe alkylène $-(CH_2)_p-$.

[0071] De préférence, dans la formule (M1), X est choisi parmi :

- un atome d'hydrogène ou de fluor ;
- un groupe aryle en C_4 à C_9 , en particulier un groupe phényle, ledit groupe aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi un atome de fluor, des groupes C_{1-4} -alkyle, eux même éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes de fluor ;
- de préférence un groupe aryle partiellement fluoré ou perfluoré, par exemple un groupe pentafluorophényle (C_6F_5) ;
- un groupe cycloalkyle en C_4 à C_9 , par exemple un groupe cyclohexyle ; ledit groupe cycloalkyle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi un atome de fluor, des groupes C_{1-4} -alkyle, eux même éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes de fluor ;
- un groupe (C_1-C_4) alcoxy, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor ;
- un groupe $-C(O)-(C_1-C_4)$ alkyle ou $-C(O)-O-(C_1-C_4)$ alkyle, en particulier - $C(O)$ -méthyle ; et
- un groupe vinyle ou (méth)acrylate.

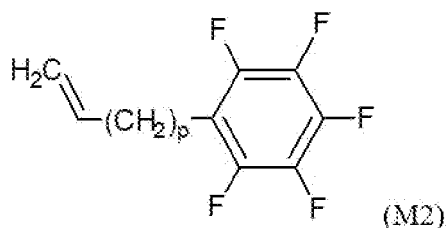
[0072] Selon un mode de réalisation particulier, ladite molécule aromatique polyfluorée est de formule (M1) dans laquelle X représente un groupe vinyle ou (méth)acrylate, en particulier vinyle.

[0073] Selon un mode de réalisation particulier, ladite molécule aromatique polyfluorée est de formule (M1) dans laquelle p vaut 0 et X représente un groupe vinyle ou (méth)acrylate, en particulier vinyle.

[0074] Dans un mode de réalisation particulier, ladite molécule aromatique polyfluorée est choisi parmi le 1-éthényl-2,3,4,5,6-pentafluorobenzène, encore appelé plus couramment 2,3,4,5,6-pentafluorostyrène (PFS) et le 1-allyl-2,3,4,5,6-pentafluorobenzène (nom IUPAC 1,2,3,4,5-pentafluoro-6-prop-2-énylbenzène).

[0075] Autrement dit, elle peut être choisi parmi les molécules de formule :

[0076] [Chem.3]



dans laquelle p vaut 0 (cas du pentafluorostyrène) ou p vaut 1 (cas du 1-allyl-2,3,4,5,6-pentafluorostyrène).

[0077] Selon un mode de réalisation particulier, ladite molécule aromatique polyfluorée est le 2,3,4,5,6-pentafluorostyrène (noté dans la suite du texte « PFS »).

FLUORATION DE Li METAL

[0078] Comme indiqué précédemment, le procédé de fluoration selon l'invention repose sur une étape de mise en contact d'une surface de lithium métallique solide avec au moins une molécule aromatique polyfluorée à l'état liquide, en particulier telle que définie précédemment.

[0079] Plus particulièrement, le procédé de fluoration peut être opéré *via* au moins les étapes suivantes :

(1) disposer d'un substrat présentant, au niveau d'au moins l'une de ses faces, une couche de Li métal solide ;

(2) mettre en contact la surface de Li métal solide de ladite couche avec au moins une molécule organique, à l'état liquide, comprenant au moins un cycle aromatique porteur de liaisons C-F labiles, pendant une durée suffisante à la formation sur ladite surface de LiF ; et

(3) éventuellement, ultérieurement à l'étape (2), éliminer la ou les molécules organiques résiduelles de la surface traitée, en particulier par évaporation.

[0080] Le procédé de l'invention peut avantageusement être mis en œuvre directement au niveau d'une électrode de lithium métallique, en particulier destinée à être utilisée en tant qu'anode dans une batterie au lithium-métal. Autrement dit, le substrat en étape (1) peut être une électrode de lithium métallique, éventuellement accolée à un collecteur de courant, en particulier en cuivre.

[0081] Une telle électrode de lithium métallique peut être formée (constituée) de lithium métal ou d'un alliage à base de lithium métallique, en particulier choisi parmi les alliages, notamment binaires ou ternaires, comprenant au moins 90% atomique de lithium, associé par exemple avec du zinc (Zn), de l'aluminium (Al), du magnésium (Mg), du calcium (Ca), du baryum (Ba), de l'indium (In), etc. ou un de leurs mélanges.

[0082] Il est entendu que le traitement de fluoration selon l'invention est opéré au moins au niveau de la face de ladite électrode de lithium métallique destinée à être mise au

contact, au sein de la batterie au lithium-métal, avec l'électrolyte.

- [0083] Selon un mode de réalisation particulier, l'électrode de lithium métallique mise en œuvre en étape (1) du procédé de l'invention peut être montée en surface d'un collecteur de courant, en particulier en cuivre.
- [0084] Dans ce cas, le traitement de fluoration selon l'invention est opéré au niveau de la face de l'électrode de lithium métallique opposée au collecteur de courant.
- [0085] La surface de lithium métal solide destinée à être mise au contact avec au moins ladite molécule aromatique polyfluorée peut être éventuellement soumise à une ou plusieurs étapes de pré-traitement préalables. Un traitement préalable de la surface de lithium n'est cependant pas nécessaire, le procédé de l'invention permettant une fluoration de la surface de Li métal, quel que soit l'état de surface du lithium.
- [0086] Comme indiqué précédemment, la formation de LiF à la surface du Li métal solide est générée par mise en contact avec une ou plusieurs molécules aromatiques polyfluorées selon l'invention à l'état liquide.
- [0087] Cette étape de mise en contact peut être opérée par différents moyens, pour autant qu'ils permettent de maintenir la ou lesdites molécules aromatiques polyfluorées à la surface du Li métal pendant une durée minimale requise pour générer du LiF.
- [0088] Selon une première variante de mise en œuvre, ladite étape de mise en contact peut être effectuée par dépôt, au niveau de ladite surface de lithium métallique solide, de ladite molécule aromatique polyfluorée sous forme liquide.
- [0089] Le dépôt peut être opéré par toute technique connue de l'homme du métier, notamment par enduction, par exemple à l'aide d'une racle, par pulvérisation, par vaporisation (« spray coating »).
- [0090] Selon une autre variante de mise en œuvre, ladite étape de mise en contact peut encore être opérée par trempage ou immersion dudit substrat présentant la couche de Li métal solide dans un bain formé de la ou desdites molécules aromatiques polyfluorées à l'état liquide.
- [0091] Avantagusement, ladite étape de mise en contact de la surface de Li métal solide avec au moins la molécule aromatique polyfluorée selon l'invention conduit à la génération de LiF.
- [0092] Quel que soit le mode mis en œuvre pour procéder à la mise en contact de la surface de lithium métal solide avec la ou lesdites molécules aromatiques polyfluorées à l'état liquide, ladite étape de mise en contact est opérée pendant une durée suffisante pour générer du LiF au niveau de la surface de lithium traitée.
- [0093] Comme détaillé en exemple, la présence de LiF peut être vérifiée par analyse par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons (XPS pour « X-ray photoelectron spectroscopy » en terminologie anglo-saxonne) ou par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) de la surface traitée.

- [0094] En particulier, la mise en contact de ladite surface de Li métal solide avec ladite molécule aromatique polyfluorée peut être maintenue pendant une durée d'au moins 5 minutes, en particulier comprise entre 5 minutes et 2 heures, notamment entre 10 et 30 minutes.
- [0095] Avantageusement, en particulier dans le cas du dépôt de la ou desdites molécules aromatiques polyfluorées à l'état liquide sur la surface de lithium métal à traiter, ladite étape de mise en contact peut être maintenue jusqu'à évaporation de la ou des molécules organiques résiduelles et, éventuellement, de la ou des molécules aromatiques polyfluorées n'ayant pas réagi, de la surface traitée.
- [0096] Par molécules « résiduelles », on désigne l'ensemble des molécules organiques résultantes du clivage d'une ou plusieurs des liaisons labiles C_{Ar}-F de la ou desdites molécules aromatiques polyfluorées au contact du lithium métal.
- [0097] La mise en contact du Li métal solide avec la ou lesdites molécules aromatiques polyfluorées selon l'invention peut être réalisée à pression atmosphérique, par exemple à une température comprise entre 10 et 50°C, en particulier entre 20°C et 30°C, avantageusement à température ambiante (25°C). Alternativement, il est possible d'envisager des températures supérieures, en procédant à cette mise en contact en système fermé, donc à des pressions supérieures.
- [0098] La mise en contact de la surface du Li métal avec la ou lesdites molécules aromatiques polyfluorées peut éventuellement être accompagnée d'un chauffage à une température strictement inférieure, dans les conditions de pression mises en œuvre, à la température d'ébullition de la ou desdites molécules organiques. Un tel chauffage permet avantageusement d'accélérer la formation de LiF au niveau de la surface de lithium traitée.
- [0099] De préférence, la mise en contact du Li métal solide avec la ou lesdites molécules aromatiques polyfluorées selon l'invention est opérée sous atmosphère anhydre ou neutre, de préférence sous atmosphère neutre, par exemple sous atmosphère d'hélium, de néon ou d'argon. A titre d'exemple, elle est opérée sous atmosphère d'argon.
- [0100] Selon un mode de réalisation particulier, l'étape de mise en contact du Li métal solide avec la ou lesdites molécules aromatiques polyfluorées est renouvelée une ou plusieurs fois, en particulier jusqu'à 20 fois, notamment de 2 à 10 fois, en particulier de 3 à 5 fois, ce qui permet avantageusement d'obtenir l'épaisseur souhaitée de la couche de LiF formée en surface du Li métal.
- [0101] Selon une variante de réalisation, ladite étape (2) peut être renouvelée une ou plusieurs fois, de préférence avant mise en œuvre de l'étape (3), en particulier jusqu'à 20 fois, notamment de 2 à 10 fois, en particulier de 3 à 5 fois.
- [0102] De préférence, le procédé de l'invention opère la répétition de l'étape (2) de mise en contact du lithium métallique avec la ou lesdites molécules organique polyfluorée à

l'état liquide, suivie d'une unique étape d'élimination des molécules organiques résiduelles, à l'issue de la dernière étape de mise en contact (2).

- [0103] Selon encore une autre variante de réalisation, l'ensemble des étapes (2) et (3) peuvent être renouvelées au moins une fois à l'issue de l'étape (3). Dans cette variante, on procède à l'étape (3), avant de procéder de nouveau à l'étape (2), notamment au dépôt sur la surface à traiter d'une nouvelle couche liquide formée de la ou desdites molécules aromatiques polyfluorées.
- [0104] Selon un mode de réalisation particulier, la ou lesdites étapes (2) de mise en contact peu(ven)t être suivie(s) d'une étape d'élimination de la ou des molécules organiques résiduelles de la surface traitée, en particulier par évaporation.
- [0105] Cette élimination peut avantageusement être opérée par chauffage à une température inférieure ou égale à 150 °C, en particulier comprise entre 60 et 150°C ; en particulier entre 70 et 90°C et plus particulièrement d'environ 80°C.
- [0106] De préférence, cette étape d'élimination est effectuée sous vide.
- [0107] La durée de ladite étape d'élimination peut être comprise entre 1 et 4 heures.
- [0108] Comme évoqué précédemment, de manière avantageuse, le procédé de l'invention conduit à la formation, au niveau de la surface de lithium métal traitée, d'une couche mince et dense de LiF.
- [0109] De manière avantageuse, le procédé de l'invention permet d'accéder à une couche de LiF présentant une bonne homogénéité, en particulier d'épaisseur uniforme sur l'ensemble de la surface de lithium métal traitée, en particulier sur la totalité de la surface d'au moins ladite face de ladite électrode de lithium métallique.
- [0110] En particulier, la couche de LiF obtenue selon l'invention peut présenter une épaisseur comprise entre 1 nm et 3 µm, en particulier entre 1 nm et 200 nm.

APPLICATIONS

- [0111] Comme indiqué précédemment, le procédé de fluoration selon l'invention permet avantageusement de préparer une électrode de lithium métallique protégée en surface par une couche de LiF. Plus particulièrement, il permet d'accéder à une électrode de lithium métallique présentant, au niveau de sa face destinée à être mise en contact avec l'électrolyte au sein d'une batterie au lithium, une couche de LiF.
- [0112] Il est ainsi décrit une électrode de lithium métallique, en particulier destinée à former une électrode négative dans une batterie au lithium, ladite électrode présentant au niveau d'au moins l'une de ses faces, une couche de LiF obtenue à l'issue du procédé selon l'invention, tel que décrit précédemment.
- [0113] Ladite électrode de lithium métallique peut plus particulièrement être accolée à un collecteur de courant, en particulier en cuivre, et présenter ladite couche protectrice de LiF en surface de sa face opposée au collecteur de courant.
- [0114] Ladite électrode peut être avantageusement utilisée comme électrode négative dans

une batterie au lithium, en particulier une batterie lithium-métal, la couche de LiF au contact de l'électrolyte assurant une stabilité améliorée au cyclage.

- [0115] Il est décrit un élément électrochimique, dit encore générateur électrochimique ou accumulateur, au lithium, comportant au moins une électrode de lithium métallique, en particulier en tant qu'électrode négative, présentant une couche protectrice de LiF obtenue selon le procédé de l'invention.
- [0116] Comme illustré dans les exemples qui suivent, la couche de LiF, formée selon le procédé de l'invention en surface de l'électrode de lithium et au contact de l'électrolyte au sein de l'élément électrochimique au lithium dans lequel elle est mise en œuvre, permet de protéger efficacement l'électrode de lithium métallique au cours du cyclage et d'assurer une stabilité améliorée au cyclage.
- [0117] Un élément électrochimique comprend de manière conventionnelle ladite électrode négative de lithium métallique, une électrode positive et un film d'électrolyte intercalé entre lesdites électrodes positive et négative. L'électrode négative de lithium métallique préparée selon l'invention présente, au niveau de sa face destinée à être au contact de l'électrolyte, une couche protectrice de LiF formée selon le procédé de l'invention.
- [0118] L'électrode positive d'un élément électrochimique au lithium comprend généralement, en tant que matière électrochimiquement active, des composés lamellaires, tels que LiCoO_2 , LiNiO_2 et mixtes $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})\text{O}_2$, ou des composés de structure spinelle de compositions proches de LiMn_2O_4 , des phosphates du lithium, en particulier LiMnFePO_4 ou LiFePO_4 .
- [0119] De manière avantageuse, l'électrode positive comprend, en tant que matière électrochimiquement active, du $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ou du LiCoO_2 , de préférence du $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.
- [0120] Elle comprend également des collecteurs de courant, généralement en cuivre pour ladite électrode négative, ou en aluminium pour l'électrode positive, qui permettent la circulation des électrons, et donc la conduction électronique, dans le circuit extérieur.
- [0121] L'électrode de lithium métallique présentant une couche protectrice de LiF peut être mise en œuvre au contact de tout type d'électrolyte, en particulier se présentant sous forme liquide, gélifiée ou solide.
- [0122] L'électrolyte sous forme liquide peut être plus particulièrement composé d'un sel de lithium dissous dans un milieu organique ou aqueux (classiquement dans des solvants carbonates, acétonitrile pour les batteries au lithium), en présence ou non d'additifs. Leur mise en œuvre au sein d'un élément électrochimique au lithium s'accompagne de la mise en œuvre d'un séparateur pour assurer une isolation électrique entre les électrodes positive et négative.
- [0123] L'électrolyte sous forme solide agit à la fois comme conducteur ionique et séparateur

entre les électrodes positive et négative. Il peut être par exemple à base de polyéther(s), en particulier à base de poly(oxyéthylène) (POE) et /ou poly(oxypropylène) (PPO) dans lequel est dissous un sel de lithium.

[0124] Un élément électrochimique selon l'invention peut être plus particulièrement destiné à une batterie au lithium. Typiquement, une batterie comprend une pluralité d'éléments électrochimiques susceptibles d'être regroupés au sein d'une même enceinte. Une batterie peut être divisée en modules, chaque module étant composé d'une pluralité d'éléments électrochimiques reliés entre eux en série, en parallèle, en parallèle-série ou en série-parallèle, réunis au sein d'un même conteneur formant l'enveloppe du module. La batterie est destinée à fournir de l'énergie électrique à une application extérieure. Un circuit de charge est généralement prévu auquel la batterie peut être branchée pour recharger les éléments. Un système de gestion comprenant des capteurs de mesures et un circuit électronique de contrôle, plus ou moins évolué selon les applications, peut être associé à la batterie.

[0125] Il est ainsi décrit un module de batterie, en particulier pour une batterie au lithium, comprenant une pluralité d'éléments électrochimiques tels que décrits précédemment. Les éléments électrochimiques au sein d'un module sont typiquement connectés électriquement, en série et/ou en parallèle. Chaque élément peut être équipé de dispositifs nécessaires à la connexion électrique avec les autres éléments du module, par exemple sous la forme de barrettes métalliques (busbar), de dispositifs de mesure des paramètres de fonctionnement de l'élément (température, tension, courant) et éventuellement de dispositifs de sécurité (soupape, opercule).

[0126] Il est également décrit une batterie au lithium, contenant un assemblage de modules tels que décrits précédemment, chaque module comportant plusieurs éléments électrochimiques tels que décrits précédemment, chacun des éléments électrochimiques intégrant une électrode négative au lithium présentant une couche protectrice de LiF formée selon le procédé de l'invention.

[0127] De manière avantageuse, il peut s'agir d'une batterie lithium-métal, en particulier comprenant au moins une électrode en lithium métallique présentant une couche de LiF formée selon le procédé de l'invention et une électrode comprenant du $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ou du LiCoO_2 , de préférence du $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

[0128] Il peut encore s'agir d'une batterie lithium-soufre ou lithium-air.

[0129] L'invention va maintenant être décrite au moyen des exemples et figures suivants, donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

Exemple 1

[0130] **Traitement de fluoration selon l'invention d'électrodes de lithium métallique**

[0131] Un traitement de fluoration selon l'invention a été réalisé sur différentes électrodes à base de lithium métal :

- des électrodes formées d'une couche de lithium métallique, respectivement de 20 μm et 50 μm d'épaisseur, sur un collecteur de courant de cuivre ; et
 - une électrode formée de lithium métallique de 220 μm sans collecteur de courant.
- [0132] Du PFS (2,3,4,5,6-pentafluorostyrène) sous forme liquide est versé à la surface de la face de la couche de lithium métallique, afin de recouvrir l'intégralité de la surface de la face. Le contenant dans lequel est opérée la mise en contact avec le PFS est un plateau à rebord, permettant ainsi de disposer l'électrode à base de lithium bien à plat sur le plateau et d'éviter que le PFS passe en-dessous au niveau du collecteur de cuivre.
- [0133] Trois dépôts successifs sont réalisés. La durée de chaque étape de mise en contact est une heure pour chacun des dépôts.
- [0134] L'opération est effectuée en boîte à gants sous atmosphère d'argon et à température ambiante de la boîte à gants (25-30°C).
- [0135] Après les dépôts successifs, les molécules organiques restantes sont éliminées *via* un traitement thermique sous vide effectué quelques heures à 80 °C.
- [0136] Analyse de la couche de LiF obtenue
- [0137] Le résultat de l'opération de fluoration du lithium métallique par action du PFS peut être caractérisé par analyse par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons (XPS pour « X-ray photoelectron spectroscopy » en terminologie anglo-saxonne).
- [0138] Sur la [Fig.1] sont présentés le spectre XPS de survol ([Fig.1]-a) et les spectres XPS de C1s, Li1s, O1s et F1s ([Fig.1]-b) obtenus par analyse de la surface de l'électrode à base d'une couche lithium métallique de 50 μm obtenue à l'issue du traitement de fluoration de surface décrit précédemment. Les différents tracés correspondent au « fitting » de la courbe (ou ajustement de courbe), c'est-à-dire que l'on reconstruit chaque type d'espèce qui est dans la couche d'un point de vue contribution au spectre obtenu pour en juger les pourcentages atomiques au global, en relatif les uns par rapport aux autres.
- [0139] L'analyse XPS témoigne bien de la présence de LiF dans la zone d'énergie qui y est associée.
- [0140] Ainsi, le procédé de l'invention est bien efficace pour créer une couche de LiF en surface.

Exemple 2

- [0141] **Evaluation de l'efficacité des électrodes présentant une couche protectrice de LiF**
- [0142] L'influence de la formation de la couche protectrice de LiF sur l'efficacité de l'électrode est testée en pile bouton.
- [0143] Les électrodes en lithium métallique fluorées de 220 μm d'épaisseur (sans cuivre) et de 20 μm d'épaisseur (sur cuivre), obtenues à l'issue du traitement de fluoration selon

l'invention, comme décrit en exemple 1, sont montées en piles boutons symétriques (notées « LiF sur Li 220 μm », « LiF sur Li 20 μm »).

[0144] Les piles boutons symétriques sont composées d'une membrane Osaka Soda (POE PPO – LiTFSI) comme électrolyte, intercalée entre deux électrodes de lithium métallique fluorées identiques, la couche de LiF de chacune des électrodes étant positionnée au contact de l'électrolyte.

[0145] A titre de comparaison, des piles boutons ont été préparées à partir des mêmes électrodes de lithium métallique de 220 μm (sans cuivre) et de 20 μm d'épaisseur (sur collecteur de cuivre), n'ayant pas subi de traitement de fluoration de surface (notées « Li 220 μm » et « Li 20 μm »).

[0146] Mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique

[0147] L'impédance des différentes cellules est mesurée à 60°C.

[0148] Les résultats de spectroscopie d'impédance pour les différentes piles boutons symétriques sont présentés en [Fig.2].

[0149] La comparaison des résultats de spectroscopie d'impédance obtenus avec chacune des électrodes de lithium fluorées comparativement à leur comparatif non fluoré montre que les échantillons fluorés sont plus résistifs que les échantillons sans traitement de fluoration.

[0150] La couche de LiF formée au niveau des électrodes en lithium métallique est donc bien active au sein de la cellule et permet d'instaurer une protection des électrodes de la cellule.

[0151] Mesure en cyclage électrochimique

[0152] La pile bouton Li/Li symétrique préparée avec deux électrodes en lithium ayant subi le traitement de fluoration selon l'invention (« LiF sur Li 20 μm ») a été testée en cyclage électrochimique afin de valider le bon fonctionnement de la pile dans ces conditions.

[0153] Les résultats de cyclage, en charge et décharge, avec une densité de courant de 0,1 mA/cm² et une capacité de 1 mAh/cm² sont présentés en [Fig.3].

[0154] La courbe de cyclage obtenue est homogène avec des résultats de cellules Li/Li standards, le nombre de cycle avant défaut (dans le cas présent, 17 cycles) est reproductible avec une pile formée à partir d'électrodes de lithium non fluorées. Cela indique que, de manière avantageuse, la couche de LiF formée selon l'invention n'entrave pas le fonctionnement de la cellule de par son caractère isolant.

[0155] Il est entendu que les électrodes de lithium fluorées pourraient également être mis en œuvre avec des électrolytes liquides.

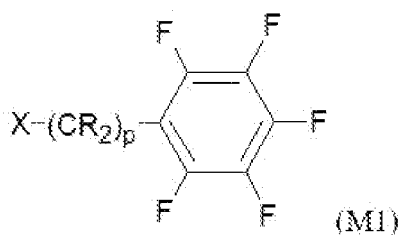
Références

[0156] [1] Dingchang Lin *et al.*, Nano Lett. 2017, 17, 3731-3737 ;

- [0157] [2] Feihong Ren *et al.*, Carbon 171 (2021) 894-906 ;
- [0158] [3] Yong Jun Gong *et al.*, Energy Environ. Sci., 2021, 14, 940-954 ;
- [0159] [4] Jie Zhao *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 11550-11558;
- [0160] [5] Jung-Hun Lee *et al.*, Journal of Energy Chemistry 62 (2021) 617-626;
- [0161] [6] Zhe Peng *et al.*, Nano Energy 39 (2017) 662-672 ;
- [0162] [7] Andrzej Lewandowski *et al.*, J Appl Electrochem (2013) 43 :367-374 ;
- [0163] [8] Kavan *et al.*, Journal of Fluorine Chemistry, 41 (1988) 383-391.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de formation de LiF au niveau d'une surface de lithium métallique dit « Li métal » solide, comprenant au moins une étape de mise en contact de ladite surface de lithium métallique solide, avec au moins une molécule organique, à l'état liquide, comprenant au moins un cycle aromatique porteur de liaisons C-F labiles, dite « molécule aromatique polyfluorée ».
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente, ledit procédé comprenant au moins les étapes consistant en :
- (1) disposer d'un substrat présentant, au niveau d'au moins l'une de ses faces, une couche de Li métal solide ;
 - (2) mettre en contact la surface de ladite couche de Li métal solide avec au moins ladite molécule aromatique polyfluorée, pendant une durée suffisante à la formation, sur ladite surface, de LiF ; et
 - (3) éventuellement, ultérieurement à l'étape (2), éliminer la ou les molécules organiques résiduelles de la surface traitée, en particulier par évaporation.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite molécule aromatique polyfluorée comprend au moins un groupement aryle partiellement fluoré ou perfluoré, en particulier au moins un groupement phényle perfluoré.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite molécule aromatique polyfluorée présente la formule (M1) suivante :



dans laquelle :

p vaut 0 ou est un entier compris entre 1 et 4 ;

R représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un atome de fluor ;

X représente un atome d'hydrogène, un atome de fluor ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atome(s) d'oxygène et/ou groupe(s) carbonyle, ayant de préférence de 2 à 6

atomes de carbone,

en particulier X est choisi parmi :

- un atome d'hydrogène ou de fluor ;
- un groupe aryle en C₄ à C₉, en particulier un groupe phényle, ledit groupe aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi un atome de fluor, des groupes C₁₋₄-alkyle, eux même éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes de fluor ; de préférence un groupe aryle partiellement fluoré ou perfluoré, par exemple un groupe pentafluorophényle (C₆F₅) ;
- un groupe cycloalkyle en C₄ à C₉, par exemple un groupe cyclohexyle ; ledit groupe cycloalkyle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi un atome de fluor, des groupes C₁₋₄-alkyle, eux même éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes de fluor ;
- un groupe (C₁-C₄)alcoxy, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor ;
- un groupe -C(O)-(C₁-C₄)alkyle ou -C(O)-O-(C₁-C₄) alkyle, en particulier -C(O)-méthyle ; et
- un groupe vinyle ou (méth)acrylate.

- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite molécule aromatique polyfluorée est choisie parmi le 2,3,4,5,6-pentafluorostyrène (PFS) et le 1-allyl-2,3,4,5,6-pentafluorobenzène, de préférence est le PFS.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel ledit substrat en étape (1) est une électrode de lithium métallique, éventuellement accolée à un collecteur de courant, en particulier en cuivre.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de mise en contact est effectuée par dépôt, au niveau de ladite surface de lithium métallique solide, de ladite molécule aromatique polyfluorée sous forme liquide, notamment par enduction, par exemple à l'aide d'une racle, par pulvérisation ou par vaporisation ; ou par trempage ou immersion d'un substrat présentant, au niveau d'au moins l'une de ses faces, une couche de Li métal solide, dans un bain formé de la ou desdites molécules aromatiques polyfluorées à l'état liquide.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de mise en contact est opérée pendant une durée d'au moins 5 minutes, en particulier comprise entre 5 minutes et 2 heures,

notamment entre 10 minutes et 30 minutes.

[Revendication 9]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de mise en contact est opérée à pression atmosphérique, en particulier à une température comprise entre 10°C et 50°C, en particulier entre 20°C et 30°C, et avantageusement à température ambiante ; et de préférence, sous atmosphère anhydre ou neutre, par exemple sous atmosphère d'hélium, de néon ou d'argon, notamment sous atmosphère d'argon.

[Revendication 10]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, dans lequel l'étape (2) de mise en contact est renouvelée une ou plusieurs fois, de préférence avant mise en œuvre de l'étape (3), en particulier jusqu'à 20 fois, notamment de 2 à 10 fois, et plus particulièrement de 3 à 5 fois.

[Revendication 11]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, dans lequel l'étape (3) est opérée par évaporation de la ou des molécules organiques résiduelles de la surface traitée, en particulier par chauffage à une température inférieure ou égale à 150 °C, en particulier comprise entre 60°C et 150°C et plus particulièrement entre 70°C et 90°C et, de préférence, sous vide.

[Revendication 12]

Utilisation du procédé de formation de LiF tel que défini selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour former une couche protectrice de LiF en surface d'une électrode de lithium métallique, en particulier destinée à former l'anode dans une batterie au lithium, en particulier dans une batterie lithium-métal, lithium-soufre ou lithium-air.

[Fig. 1]

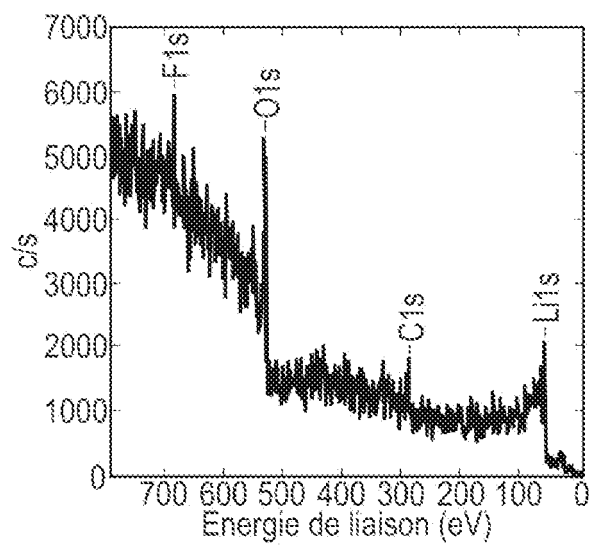


Fig. 1a

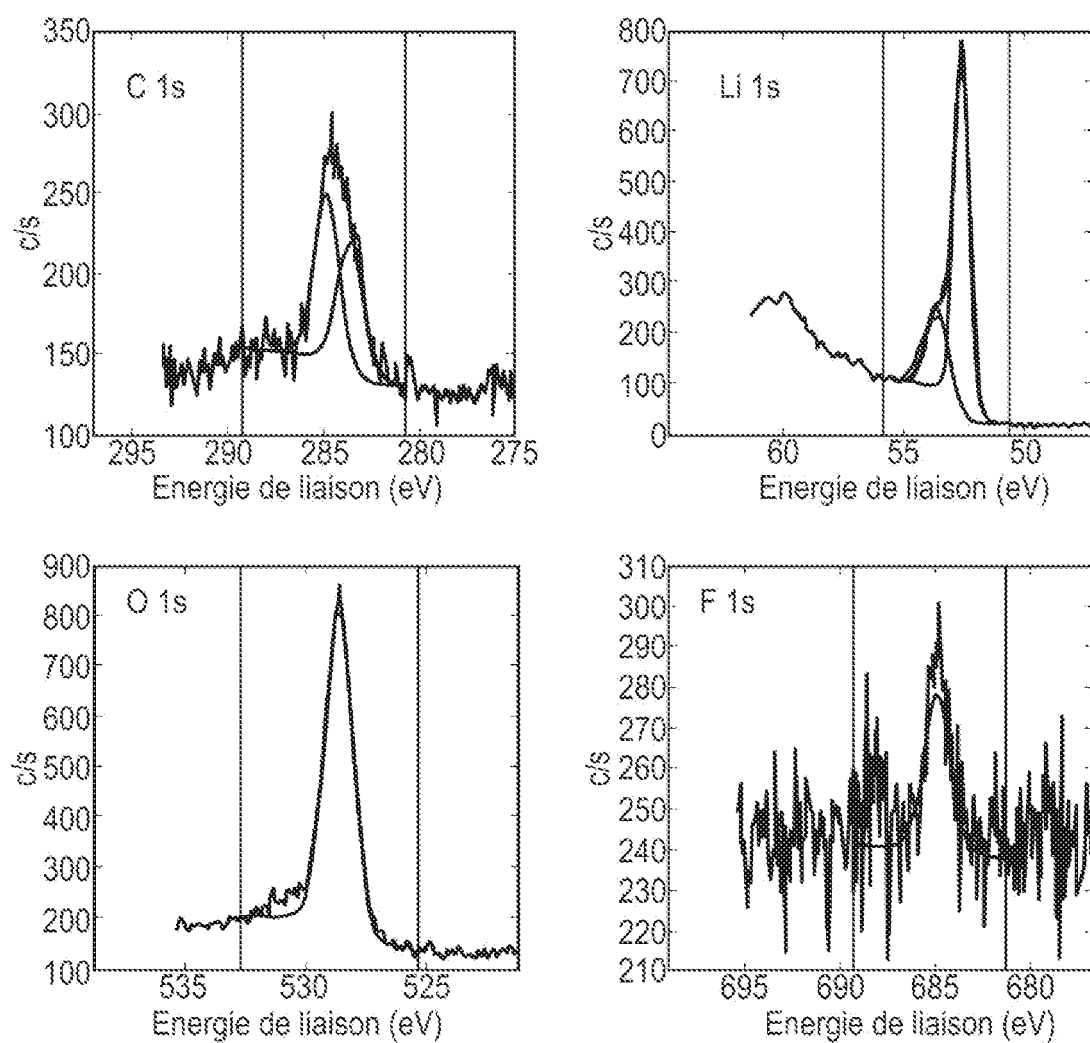


Fig. 1b

[Fig. 2]

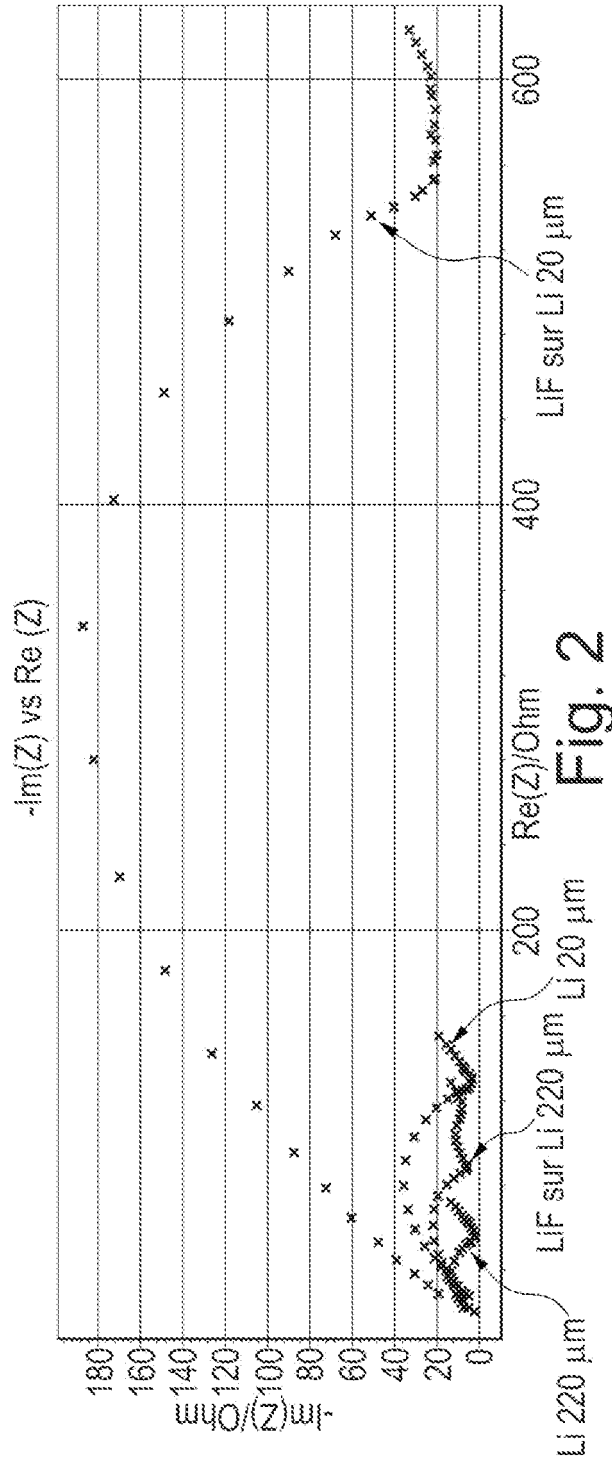


Fig. 2

[Fig. 3]

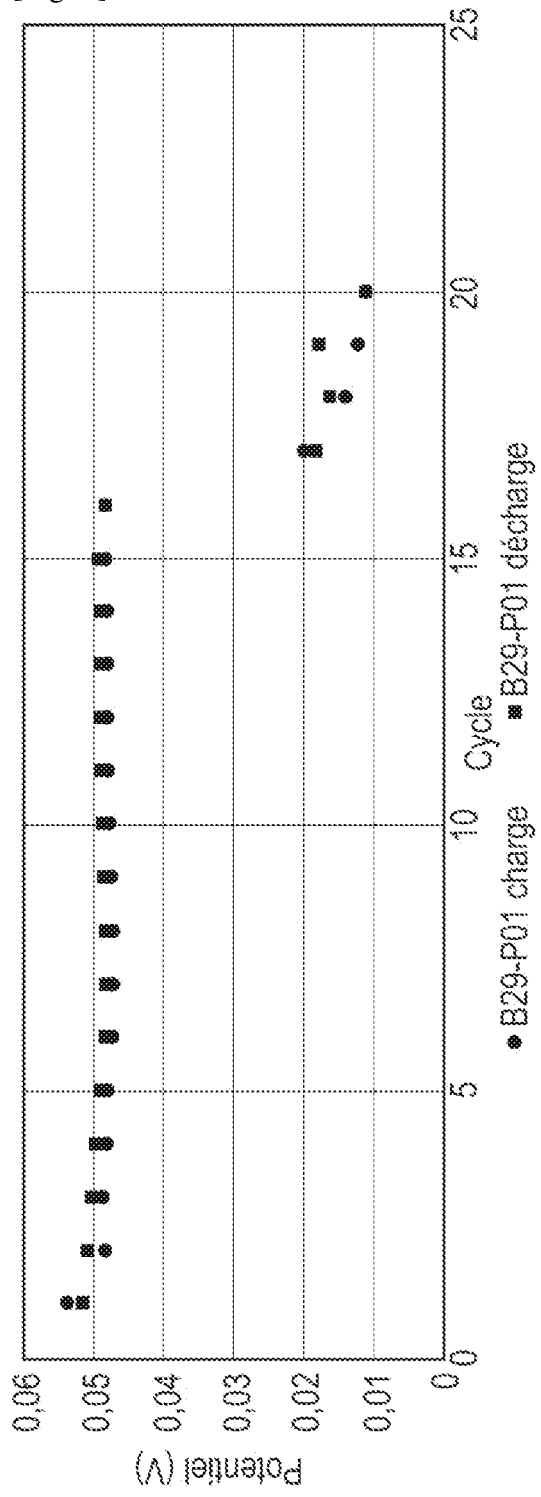


Fig. 3

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

WO 2021/155432 A1 (COMMW SCIENT IND RES
ORG [AU]) 12 août 2021 (2021-08-12)

US 2014/045078 A1 (EICHER JOHANNES [DE] ET
AL) 13 février 2014 (2014-02-13)

US 2021/296699 A1 (PICARD LIONEL [FR] ET
AL) 23 septembre 2021 (2021-09-23)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT