

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :

2 767 968

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑳ N° d'enregistrement national :

98 10766

⑤① Int Cl⁶ : H 01 M 4/48, H 01 M 10/40

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.08.98.

③③ Priorité : 28.08.97 JP 23304497; 28.08.97 JP 23229497.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 05.03.99 Bulletin 99/09.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : MITSUBISHI PENCIL CO LTD — JP.

⑦② Inventeur(s) : WAKATA ATSUSHI, WAKIHARA MASATAKA, UCHIDA TAKASHI, NAGAYAMA MORI, MATSUURA MAKIKO et ITOI OSAMU.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤④ ELECTRODE NEGATIVE POUR ACCUMULATEUR SECONDAIRE A ION LITHIUM ET SON PROCEDE DE FABRICATION.

⑤⑦ La capacité de charge/décharge d'un matériau carboné d'une électrode négative est améliorée. Le matériau carboné est immergé dans du tétrachlorure d'étain et, après avoir été filtré et rincé, il est séché à un point d'ébullition du tétrachlorure d'étain ou plus, ce qui conduit à un matériau d'électrode négative. La caractéristique de nombre de cycles est davantage améliorée si du tétrachlorure d'étain est utilisé en association avec de l'eau ou avec de l'eau/acide sulfurique par comparaison avec le cas dans lequel le tétrachlorure d'étain est utilisé seul.

FR 2 767 968 - A1



ARRIÈRE-PLAN DE L'INVENTION

1. Domaine de l'invention

La présente invention concerne une amélioration apportée à la capacité de décharge d'une électrode négative pour un accumulateur
5 secondaire à ion lithium dans lequel du graphite ou du carbone est utilisé en tant qu'électrode négative.

2. Description de l'art antérieur

Tout accumulateur qui utilise du lithium métallique en tant que matériau actif pour une électrode négative est appelé accumulateur au
10 lithium. Plus précisément, il devrait être appelé par exemple "accumulateur au dioxyde de manganèse/lithium" pour indiquer le matériau actif de l'électrode positive.

Bien que l'accumulateur au lithium ait été récemment mis en utilisation, il est largement utilisé en dépit de son coût élevé du fait que
15 sa tension est deux fois celle d'un accumulateur sec classique, du fait de sa capacité plus importante ainsi que du fait de sa durée de vie en stockage plus longue de cinq années ou plus. Tout particulièrement, en tant que résultat du développement rapide récent de la technologie de miniaturisation des appareils électroniques, une demande pour la
20 miniaturisation d'un accumulateur tout en maintenant une densité d'énergie élevée, une capacité importante et une force électromotrice élevée est également apparue. Ainsi, la recherche et le développement d'un nouvel accumulateur secondaire à ion lithium se sont poursuivis.

Cependant, de nombreux accumulateurs au lithium classiques
25 utilisent une feuille de lithium métallique ou autre en tant que matériau actif pour une électrode négative, ce qui conduit aux problèmes qui suivent. C'est-à-dire que le lithium métallique est soumis à élution dans

un électrolyte, ce phénomène s'accompagnant d'une décharge, lequel lithium métallique est déposé à nouveau au cours de la décharge de l'accumulateur. A cet instant, le lithium est déposé sous une forme dendritique ou est pulvérisé. Les dendrites peuvent provoquer des courts-circuits, ce qui diminue la capacité, ce qui conduit à la détérioration de la caractéristique de cycle et de la sécurité. Puisque la dendrite est susceptible de croître lorsqu'un courant important circule, une charge rapide a pour effet que la durée de vie en nombre de cycles diminue.

10 Par conséquent, il y a eu une proposition consistant en ce qu'un matériau permettant d'occlure le lithium tel qu'un alliage lithium/aluminium ou qu'un métal de Wood soit utilisé en tant qu'électrode négative. Ceci cependant a pour inconvénient que la capacité de traitement pour former l'électrode est médiocre et que
15 l'alliage devient fragile ou se désagrège lorsque la charge et la décharge se produisent.

Parmi les matériaux permettant d'occlure le lithium, le carbone présente la capacité d'utilisation la plus élevée en tant qu'électrode négative et des études ont été récemment réalisées de façon extensive
20 pour faire supporter le lithium sur divers matériaux carbonés, typiquement le graphite. Par exemple, la publication non examinée du Japon (Kokai) n° 57-208079 décrit que le lithium dans une électrode positive est intercalé électrochimiquement entre des couches de graphite dans une électrode négative si la charge est mise en oeuvre
25 en utilisant du graphite en tant que matériau d'électrode négative et qu'il est éjecté de son intercalage dans les couches de graphite pour venir dans l'électrolyte en tant qu'ions qui reviennent alors sur l'électrode positive. Pendant la charge/décharge, le lithium maintient une ionicité élevée dans l'électrode positive, l'électrode négative ou
30 l'électrolyte. Au vu de ce fait, un accumulateur secondaire qui utilise un tel mécanisme est appelé accumulateur secondaire à ion lithium.

Lorsque la charge et la décharge sont mises en oeuvre à un courant constant tout en utilisant du lithium métallique en tant qu'électrode conjuguée, la caractéristique de charge/décharge du

graphite présente une zone plane et stable au voisinage de 0,2 V, de façon similaire à une électrode négative en un alliage, ce qui convient du point de vue du fonctionnement stable de l'appareil. Bien que la capacité de décharge du graphite soit de 372 mAh/g en tant que valeur théorique, un matériau d'électrode négative présentant une capacité de décharge aussi élevée que possible et même excédant la valeur théorique est souhaitable pour satisfaire la demande pour un accumulateur de capacité élevée.

L'un de ces matériaux de capacité élevée qui peut être utilisé en tant qu'électrode négative est un carbone non graphitisant. Le carbone non graphitisant est constitué par une structure dans laquelle des cristallites de graphite dont chacune est formée par l'empilement de trois à cinq couches de graphite de $L_a = 2$ à 5 nm sont regroupées de façon aléatoire. Il est supposé que des vides fermés d'environ 10 Å sont générés lors d'une étape de carbonisation du carbone non graphitisant et que l'ion lithium est occlus dedans tout en étant aggloméré. La caractéristique de charge/décharge du carbone non graphitisant ne comporte pas une zone plane mais elle varie progressivement pour chacune des tensions dans une plage de 0 V à 3 V lorsque la charge/décharge est mise en oeuvre tout en utilisant du lithium métallique en tant qu'électrode conjuguée. Bien que ce fait soit favorable du fait que le repos prolongé de l'accumulateur puisse être mis en évidence par la variation de potentiel lors d'une utilisation de l'accumulateur, ce fait peut être un inconvénient du point de vue du fonctionnement stable de l'appareil du fait que la tension est variable. Par ailleurs, se pose le problème constitué par la sécurité de l'accumulateur de façon similaire au cas du lithium métallique si l'occlusion du lithium est générée par les agglomérations.

Il est dit que la capacité de décharge du carbone non graphitisant est dans une plage de 500 à 800 mAh/g.

Un autre matériau de capacité élevée pour une électrode négative est constitué par des oxydes composites d'étain. Il est connu que, lorsque la charge/décharge est mise en oeuvre à un courant constant tout en utilisant des oxydes composites d'étain en tant

qu'électrode conjuguée en lithium métallique, une capacité de décharge aussi élevée que dans une plage de 500 à 800 mAh/g peut être obtenue. Cependant, il y a également des inconvénients consistant en ce qu'une capacité irréversible est importante et en ce que la capacité
5 est extrêmement réduite par la répétition de charges/décharges profondes, ce qui nécessite une amélioration supplémentaire.

Bien que le mécanisme de l'occlusion du lithium dans des oxydes composites d'étain n'ait pas encore été élucidé, sa caractéristique de charge/décharge est la même que celle du carbone
10 non graphitisant. Par conséquent, on observe un inconvénient similaire à celui du carbone non graphitisant lors du fonctionnement stable de l'appareil, du fait de la variation de la tension.

Il existe un rapport qui mentionne que, en montant de fines particules de métal susceptibles de former un alliage avec le lithium,
15 plus particulièrement en argent, sur une surface en graphite, la stabilité du point de vue du nombre de cycles du graphite est améliorée (voir Gist of Lecture in Conference n° 63 of Society of Electrochemistry ; ID32). Cependant, aucune amélioration de la capacité de décharge du fait du montage de l'argent n'est décrite.

20 RÉSUMÉ DE L'INVENTION

Un objet de la présente invention consiste à proposer un matériau carboné pour une électrode négative pour un accumulateur secondaire à ion lithium de capacité élevée dans le but d'améliorer
25 davantage la capacité de décharge de l'accumulateur secondaire à ion lithium.

Les inventeurs de la présente invention ont trouvé, en tant que résultat de l'analyse de la caractéristique de charge/décharge de divers oxydes métalliques, de divers sulfures et de divers sulfates dans le but de clarifier le mécanisme de charge/décharge des oxydes composites
30 d'étain mentionnés ci-avant, que des métaux susceptibles de former des alliages avec le lithium, tout particulièrement des composés d'étain, de plomb, d'indium, de molybdène, de tungstène, d'aluminium, de manganèse, de fer et de zinc présentent la même caractéristique de charge/décharge que les oxydes composites d'étain.

Parmi ceux-ci, une recherche spécifiée a été réalisée sur le sulfate stanneux. En tant que résultat, il a été trouvé que le sulfate stanneux est décomposé et qu'en lieu et place, il génère de l'étain métallique et du sulfate de lithium à une tension au voisinage de 1,6 V (par comparaison avec le Li métallique) lors d'une charge initiale et qu'ensuite, la charge/décharge se poursuit du fait d'une réaction d'alliage entre l'étain métallique généré et le lithium. Cependant, puisque le sulfate de lithium généré du fait de la décomposition/génération lors de la charge initiale a apparemment pour effet une capacité irréversible, une amélioration à cet égard a été requise.

Par ailleurs, la caractéristique de charge/décharge du sulfate stanneux ne comporte pas de zone plane du point de vue du potentiel bien que ceci soit dû à la réaction de formation d'alliage de l'étain métallique. Il est présumé que ceci est dû au fait que la dimension de l'étain métallique généré lors de la charge initiale est, du point de vue d'une analyse par rayons X, aussi faible que 13 nm, d'où la formation de particules ultrafines.

Selon la présente invention, on propose une électrode négative carbonée d'un accumulateur secondaire à ion lithium, caractérisée en ce qu'un matériau carboné pour l'électrode négative contient un composé d'au moins un métal choisi parmi le groupe comprenant étain, plomb, indium, molybdène, tungstène, aluminium, manganèse, fer et zinc, plus particulièrement des particules ultrafines d'un composé stanneux. Selon la présente invention, un procédé permettant de fabriquer un matériau carboné contenant un composé stanneux est également proposé et il est caractérisé en ce qu'un matériau carboné brut est immergé dans du tétrachlorure d'étain utilisé en tant que matériau de départ du composé stanneux et est séché à un point d'ébullition du tétrachlorure d'étain ou plus.

La présente invention est basée sur l'hypothèse consistant en ce qu'un composant d'acide sulfurique qui génère la capacité irréversible est non nécessaire au niveau du mécanisme de charge/décharge du sulfate stanneux. À cet égard, le composé

stanneux est de préférence un étain métallique. Bien que la dimension du composé stanneux ne soit pas limitée, si une dimension moyenne de particules de l'étain métallique est excessivement importante, une zone plane de potentiel apparaît sur la courbe de charge/décharge du fait de la formation d'alliage, ce qui peut générer les inconvénients mentionnés ci-avant de l'électrode négative en alliage tels que la détérioration de la capacité de traitement ou que l'effritement et la désagrégation. Puisque les composés stanneux ou similaire ne sont pas trouvés par l'observation par l'intermédiaire d'un microscope électronique à un agrandissement de 30000 selon la présente invention, on considère qu'une dimension moyenne de particules du composé stanneux est de préférence de 30 nm ou moins.

En tant que procédés permettant de faire supporter de l'étain métallique sur le matériau carboné, le dépôt en phase vapeur de l'étain métallique sur le matériau carboné ou le dépôt de l'étain métallique par réduction chimique peut être envisagé, l'étain métallique étant formé sur la surface du matériau carboné dans les deux cas. L'étain métallique formé sur la surface du matériau carboné présente une dimension de particules relativement importante (dans une plage 100 à 200 nm) bien que cette dimension puisse varier en fonction des procédés pour la formation des particules, et par conséquent, les inconvénients mentionnés ci-avant de l'électrode négative réalisée en un alliage sont attendus. Cependant, conformément à un rapport, il n'y a pas de détérioration de la caractéristique de nombre de cycles générée par l'effritement et la désagrégation mais une augmentation de la capacité de décharge n'est pas observée.

Le procédé de la présente invention utilise du tétrachlorure d'étain qui est un liquide et qui ne constitue pas un procédé permettant de former de façon simple de l'étain métallique sur la surface du matériau carboné. Si le matériau carboné est immergé dans du tétrachlorure d'étain et est séché après avoir été filtré au point d'ébullition du tétrachlorure d'étain ou plus, le tétrachlorure d'étain est en général vaporisé et il n'a pas d'effet. Bien qu'il n'apparaisse pas présentement clairement selon quel composé le tétrachlorure d'étain se

change ou selon quelle façon ceci se produit, la capacité de décharge augmente jusqu'à un point important au moyen de ce traitement. À cet égard, l'existence de l'atome d'étain a été confirmée du fait qu'une caractéristique rayons X de l'étain est reconnue sur un abaque
5 d'analyse EDX (dispersion d'énergie rayons X).

En outre, les faits qui suivent ont été trouvés par l'intermédiaire d'études menées par la suite :

(i) lorsque du graphite est traité avec du tétrachlorure d'étain et de l'eau :

10 du $\text{SnCl}(\text{OH})$ (chlorure d'étain basique) et/ou du SnO est généré à partir du tétrachlorure d'étain et d'une quantité importante d'eau et ils adhèrent sur la surface du graphite. Ensuite, les composés stanneux mentionnés ci-avant sont fixés par séchage dans l'air à 200°C . Puisque la quantité du composé stanneux qui adhère est
15 extrêmement faible, l'augmentation de la capacité de charge/décharge est également légère. Cependant, la caractéristique de nombre de cycles du graphite en lui-même est améliorée jusqu'à un point important bien que les raisons de ce phénomène n'apparaissent pas.

(ii) lorsque le graphite est traité avec du tétrachlorure d'étain,
20 de l'acide sulfurique et de l'eau:

un mélange de $\text{SnCl}(\text{OH})$ et de SnSO_4 est généré à partir du tétrachlorure d'étain, de l'acide sulfurique et d'une quantité importante d'eau et il adhère à la surface du graphite. Ensuite, les composés stanneux mentionnés ci-avant sont fixés par séchage dans
25 l'air à 200°C . Puisque la quantité du composé qui adhère est relativement importante, non seulement la caractéristique de nombre de cycles est améliorée mais par ailleurs, la capacité de charge/décharge augmente.

Comme il a été trouvé au moyen de l'analyse que le produit
30 obtenu à partir du tétrachlorure d'étain, comme décrit au niveau des points mentionnés ci-avant (i) et (ii), contient du chlorure d'étain basique $\text{SnCl}(\text{OH})$, une étude a été menée pour découvrir le potentiel du chlorure d'étain. Bien que le tétrachlorure d'étain soit volatile et qu'il génère un gaz toxique, le chlorure d'étain est vendu dans le commerce

sous le nom de dihydrate et il est exempt de tout gaz toxique généré par la volatilisation. Par conséquent, il peut être aisément manipulé.

Le dihydrate de chlorure d'étain gonfle avec du carbonate d'éthylène (EC) et du carbonate diéthylique (DEC) ((EC + DEC)) qui
5 constituent un électrolyte dans un état semi-fondu et par conséquent, il ne convient pas pour former une électrode négative s'il est laissé tel quel. On considère cependant que si le dihydrate de chlorure d'étain est dispersé dans de l'eau, un groupe hydroxyle basique est introduit
10 dedans pour former du chlorure d'étain basique qui est stable vis-à-vis de l'électrolyte.

Du graphite et du dihydrate de chlorure d'étain mesurés selon un rapport de 1:1 en poids ont été dispersés dans de l'eau puis séchés, puis séchés encore dans de l'air à 200°C pour obtenir un matériau pour
15 une électrode négative. Le produit résultant présentait une capacité de décharge très élevée de 540 mAh/g.

Ce matériau d'électrode négative obtenu au moyen du traitement par eau est tout simplement un mélange de graphite et de chlorure basique et est irrégulier du point de vue de la forme des
20 particules pulvérulentes. Par conséquent, le dihydrate de chlorure d'étain est dissout avec de l'éthanol afin de disperser le graphite dedans, puis l'ensemble est ensuite séché. Par conséquent, des particules de graphite revêtues de dihydrate de chlorure d'étain sous
25 forme de film sont obtenues, lesquelles présentent sensiblement la même forme que celle des particules de graphite. On considère que si le graphite traité à l'éthanol est traité avec de l'eau, le groupe basique est introduit.

Comme décrit ci-avant, selon la présente invention, une électrode négative contenant un matériau carboné et du chlorure d'étain basique pour un accumulateur secondaire à ion lithium est également
30 proposée.

Selon la présente invention, un procédé de fabrication d'une électrode négative pour un accumulateur secondaire à ion lithium est également proposé, procédé selon lequel un matériau carboné et du

dihydrate de chlorure d'étain sont dispersés dans de l'eau puis sont séchés.

Selon la présente invention, un procédé de fabrication d'une électrode négative pour un accumulateur secondaire à ion lithium est également proposé, procédé selon lequel du dihydrate de chlorure d'étain est dissout avec de l'éthanol puis est ensuite séché après qu'un matériau carboné est dispersé dedans.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 est une vue schématique permettant d'illustrer une structure d'une cellule de test utilisée pour le test de charge/décharge ;

la figure 2 représente les courbes de caractéristique de charge/décharge, dans la cellule de test, d'un matériau d'électrode négative carboné (du type graphite) supportant un composé stanneux pour un accumulateur secondaire à ion lithium d'un exemple 1 de la présente invention ;

la figure 3 représente les courbes de caractéristique de charge/décharge, dans la cellule de test, d'un matériau d'électrode négative carboné (du type graphite) pour un accumulateur secondaire à ion lithium d'un exemple comparatif 1 ;

la figure 4 représente des graphiques de caractéristique de nombre de cycles de la capacité de décharge d'exemples 2 à 5 et d'un exemple comparatif 2 ;

la figure 5 représente les courbes de charge/décharge, dans la cellule de test, d'un matériau d'électrode négative pour un accumulateur secondaire à ion lithium d'un exemple 6 ; et

la figure 6 représente des graphiques de caractéristique de nombre de cycles de la capacité de décharge d'exemples 6 et 7 ainsi que d'un exemple comparatif 3.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE D'EXEMPLES DE RÉALISATION

Une structure d'une cellule de test pour un accumulateur secondaire à ion lithium est représentée sur la figure 1. Une quantité excessive de lithium métallique a été utilisée en tant qu'électrode conjuguée 10, et un papier filtre à trois couches a été utilisé en tant que séparateur 12. L'électrode conjuguée 10 et une électrode active 14 ont

été pressées en direction l'une de l'autre par des barreaux en acier inoxydable 16 poussés à l'aide d'un ressort 15. Les barreaux en acier inoxydable 16 sont insérés dans un tube en verre 18 et la cellule est scellée au moyen de joints toriques 20. Des index de référence 22 et 5 24 indiquent respectivement un film en celluloïde et un fil conducteur. Du carbonate d'éthylène (EC) et du carbonate diéthylique (DEC) mélangés l'un avec l'autre selon un rapport en poids de 1:1, mélange auquel du perchlorate de lithium est ajouté, sont utilisés en tant qu'électrolyte.

10

(Exemple 1)

Du graphite feuilleté naturel (en provenance de la province de Heilungkiang, Chine) présentant une dimension moyenne de particules de 8 μm et de la résine furanne (VF302, fabriquée par Hitachi Kasei) 15 ont été mélangés ensemble et ont été carbonisés dans une atmosphère d'azote à une température de 1000°C afin d'obtenir un composite de graphite et de carbone. Le composite graphite/carbone résultant présente un rapport de graphite par rapport au carbone de 90:10 après la combustion.

20

2 ml de tétrachlorure d'étain (anhydride, fabriqué par Wako Junyaku) ont été ajoutés à 0,5 g du composite carbone/graphite puis le mélange a été dispersé par ultrasons et laissé au repos pendant deux heures. Puis 2 ml d'acide sulfurique concentré (réactif garanti) lui ont été ajoutés, le mélange a été bien mélangé et après qu'il ait été laissé 25 au repos pendant deux heures, 4 ml d'eau distillée lui ont été progressivement ajoutés. À ce niveau, la température a augmenté jusqu'à approximativement 80°C du fait de la chaleur de la solution entre l'eau distillée et l'acide sulfurique concentré/tétrachlorure d'étain. Le mélange a été laissé au repos pendant un jour complet et une nuit 30 complète puis a été filtré. Le résidu a été rincé avec de l'eau distillée et a été séché par séchoir à 200 °C pendant une heure et l'on a obtenu un matériau carboné supportant des composés stanneux pour un accumulateur secondaire à ion lithium.

Puis à ce matériau carboné pulvérulent pour une électrode négative, du PTFE a été ajouté à raison d'approximativement 5% en poids puis le mélange a été soumis à un moulage par compactage de poudre de manière à ce qu'il se présente sous la forme d'une feuille, 5 laquelle a été poinçonnée pour constituer une électrode négative selon une forme circulaire d'un diamètre de 5,3 mm. L'électrode résultante présentait un poids net dans une plage de 1 à 2 mg. Elle a été séchée dans un environnement de vide à 110 °C pendant toute la journée pour être dans l'état séché de façon absolue. L'électrode négative ainsi 10 obtenue a été incorporée dans la cellule de test représentée sur la figure 1, cellule au moyen de laquelle le test de charge/décharge a été mis en oeuvre de la manière qui suit.

Une charge initiale (à cet égard, le terme "charge" signifie l'opération selon laquelle un courant circule suivant le sens qui permet 15 que l'ion de lithium entre dans l'électrode carbonée) a été mise en oeuvre jusqu'à ce qu'une différence de potentiel du lithium atteigne 0 V, à un courant constant présentant une densité de 0,1 mA/cm² tandis que la décharge a été mise en oeuvre à la même densité de courant jusqu'à ce que le potentiel du lithium atteigne 3,0 V. Lors de la seconde 20 charge/décharge et après, la mesure a été mise en oeuvre également à la même densité de courant entre 0 V et 3 V. Les courbes de charge/décharge ainsi obtenues sont présentées sur la figure 2.

Sur la figure 2 et sur les dessins qui suivent, des courbes globalement en pente vers le bas vers la droite représentent les 25 courbes de charge tandis que celles en pente vers le haut représentent les courbes de décharge. Une valeur sur l'axe des abscisses au niveau d'un point de croisement de la courbe de charge avec une ligne de différence de potentiel de 0 V représente la capacité de charge (en mAh/g) et une valeur sur l'axe des abscisses au niveau d'un point de 30 croisement de la courbe de décharge avec une ligne de différence de potentiel de 3 V représente la capacité de décharge (en mAh/g). Les valeurs de la capacité de charge/décharge lors des cycles de charge/décharge respectifs sont présentées sur le côté droit du dessin.

(Exemple comparatif)

La figure 3 représente les courbes de charge/décharge obtenues de la même manière que dans l'exemple 1 à ceci près que le traitement pour le support de l'étain de l'exemple 1 n'est pas appliqué
5 au composite graphite/carbone.

Il est trouvé au vu de la comparaison de l'exemple 1 avec un exemple comparatif 1 que la capacité de charge/décharge augmente jusqu'à un point important du fait du traitement pour le support de l'étain jusqu'à une valeur qui excède de loin la capacité théorique du graphite.
10 Par ailleurs, bien qu'une partie (un composant de capacité de 350 mAh/g ou plus lors de la décharge) apparaisse dans la courbe de charge/décharge du matériau carboné du type graphite dans l'exemple comparatif 1, laquelle partie est présumée apparaître du fait du composé stanneux, il n'y a pas de zone de potentiel plane qui apparaît
15 au voisinage de 1,6 V lors de l'étape de charge initiale lorsque des oxydes composites d'étain ou de sulfates stanneux sont utilisés.

(Exemple 2)

A 0,5 mg de graphite feuilleté naturel (BF-10A en provenance
20 du Brésil, fabriqué par Chuetsu Kokuen) présentant une dimension moyenne de particules de 10 μm ont été ajoutés 4 ml d'eau distillée. Puis 2 ml de tétrachlorure d'étain (anhydride, fabriqué par Wako Junyaku) ont été ajoutés au graphite puis le mélange a été dispersé par ultrasons et laissé au repos pendant un jour complet et une nuit
25 complète puis a été filtré. Après avoir été rincé à l'aide d'eau distillée, le résidu a été séché dans un séchoir à 200°C pendant une heure pour obtenir en tant que résultat un matériau carboné supportant des composés stanneux pour un accumulateur secondaire au lithium.

Puis à ce matériau carboné pulvérulent pour une électrode
30 négative, du PTFE a été ajouté selon une quantité d'approximativement 5% en poids et le mélange a été soumis à un moulage de compaction de poudre de manière à se présenter sous la forme d'une feuille, laquelle feuille a été poinçonnée de manière à constituer une électrode négative d'une forme circulaire d'un diamètre de 6,0 mm. L'électrode

résultante présentait un poids net dans une plage de 2 à 3 mg. Elle a été séchée dans un environnement de vide à 120°C pendant toute la journée de manière à être dans l'état séché de façon absolue. L'électrode négative ainsi obtenue a été incorporée dans la cellule de test représentée sur la figure 1, cellule au moyen de laquelle le test de charge/décharge a été mis en oeuvre de la manière qui suit.

Une charge initiale (à cet égard, le terme "charge" signifie l'opération selon laquelle un courant circule dans le sens qui permet que l'ion lithium entre dans l'électrode carbonée) a été mise en oeuvre jusqu'à ce qu'une différence de potentiel du lithium atteigne 0 V à un courant constant présentant une densité de 0,1 mA/cm² tandis que la décharge a été mise en oeuvre à la même densité de courant jusqu'à ce que cette différence de potentiel du lithium atteigne 3,0 V. Pendant la seconde charge/décharge et après, la mesure a été mise en oeuvre également à la même densité de courant entre 0 et 3 V. Les courbes de charge/décharge ainsi obtenues sont représentées sur la figure 4.

(Exemple 3)

A 0,5 mg de graphite feuilleté naturel (BF-10A en provenance du Brésil, fabriqué par Chuetsu Kokuen) présentant une dimension moyenne de particules de 10 µm ont été ajoutés 2 ml de tétrachlorure d'étain puis le mélange a été dispersé par ultrasons. Après que de l'acide sulfurique préparé en diluant 2 ml d'acide sulfurique concentré avec 4 ml d'eau distillée a été ajouté, des ultrasons ont été utilisés pour disperser davantage le graphite, lequel a été laissé au repos pendant un jour complet et une nuit complète puis a été filtré. Après avoir été rincé à l'aide d'eau distillée, le résidu a été séché dans un séchoir à 200°C pendant une heure, le résultat étant constitué par un matériau carboné supportant des composés stanneux pour un accumulateur secondaire au lithium.

Le même test de charge/décharge que dans l'exemple 2 a été réalisé sur le matériau carboné résultant. La caractéristique de nombre de cycles de la capacité de charge/décharge est représentée sur la figure 4.

(Exemple 4)

A 0,5 mg de graphite feuilleté naturel (BF-10A en provenance du Brésil, fabriqué par Chuetsu Kokuen) présentant une dimension
5 moyenne de particules de 10 μm a été ajouté un mélange liquide de 2 ml de tétrachlorure d'étain, de 2 ml d'acide sulfurique concentré et de 4 ml d'eau distillée, le mélange résultant a été dispersé ensuite par ultrasons et laissé au repos pendant un jour complet et une nuit complète puis filtré. Après avoir été rincé avec de l'eau distillée, le
10 résidu été séché dans un séchoir à 200°C pendant une heure, le produit résultant étant constitué par un matériau carboné supportant des composés stanneux pour un accumulateur secondaire au lithium.

Le même test de charge/décharge que dans l'exemple 2 a été réalisé sur le matériau carboné résultant. La caractéristique de nombre
15 de cycles de la capacité de charge/décharge est représentée sur la figure 4.

(Exemple 5)

A 0,5 mg de graphite feuilleté naturel (BF-10A en provenance
20 du Brésil, fabriqué par Chuetsu Kokuen) présentant une dimension moyenne de particules de 10 μm ont été ajoutés 4 ml d'eau distillée puis 2 ml d'acide sulfurique concentré, et le mélange résultant a été dispersé ensuite par ultrasons. Ensuite, 2 ml de tétrachlorure d'étain ont été ajoutés et le mélange a été dispersé à nouveau par ultrasons.
25 Le mélange a été laissé au repos pendant un jour complet et une nuit complète puis a été filtré. Après avoir été rincé avec de l'eau distillée, le résidu a été séché dans un séchoir à 200 °C, le produit résultant étant constitué par un matériau carboné supportant des composés stanneux pour un accumulateur secondaire au lithium.

30 Le même test de charge/décharge que dans l'exemple 2 a été réalisé sur le matériau carboné résultant. La caractéristique de nombre de cycles de la capacité de charge/décharge est représentée sur la figure 4.

(Exemple comparatif 2)

Le graphite utilisé dans les exemples 2 à 5 a été soumis, dans un état non traité, au même test de charge/décharge que dans l'exemple 2. La caractéristique de nombre de cycles de la capacité de charge/décharge est représentée sur la figure 4.

Au vu de la comparaison des exemples 2 à 5 avec l'exemple comparatif 2, la caractéristique de nombre de cycles de la capacité de décharge est significativement améliorée au moyen du traitement de support d'étain. Plus particulièrement, la capacité de décharge est également améliorée selon les exemples 2 et 3. On considère que cette amélioration de la capacité de décharge est générée par la quantité du composé d'étain qui adhère et qui se fixe sur le matériau carboné.

15 (Exemple 6)

0,5 g de graphite feuilleté naturel (BF-10A en provenance du Brésil, fabriqué par Chuetsu Kokuen) présentant une dimension moyenne de particules de 10 μm et 0,5 g de dihydrate de chlorure d'étain (réactif garanti, fabriqué par Wako Jun-yaku) ont été dispersés dans de l'eau puis séchés naturellement et encore séchés dans de l'air à 200°C, le produit résultant étant un matériau carboné pour une électrode négative.

Puis à ce matériau carboné pulvérulent pour une électrode négative, du PTFE a été ajouté selon approximativement 5% en poids et le mélange été soumis à un moulage par compactage de poudre de manière à ce qu'il se présente sous la forme d'une feuille, laquelle feuille été poinçonnée de manière à constituer une électrode négative présentant une forme circulaire d'un diamètre de 6,0 mm. L'électrode résultante présentait un poids net dans une plage de 2 à 3 mg. Elle a été séchée dans un environnement de vide à 120°C pendant un jour complet et une nuit complète afin d'être dans l'état séché de façon absolue. L'électrode négative ainsi obtenue a été incorporée dans la cellule de test représentée sur la figure 1, cellule de test au moyen de

laquelle le test de charge/décharge a été mis en oeuvre de la manière qui suit.

Une charge initiale (à cet égard, le terme "charge" signifie l'opération selon laquelle un courant circule suivant le sens qui permet
5 à un ion de lithium d'entrer dans l'électrode carbonée) a été mise en oeuvre jusqu'à ce qu'une différence de potentiel du lithium atteigne 0 V, à des courants constants présentant respectivement des densités de 0,1, 0,2, 0,5 et 1,0 mA/cm² tandis que la décharge était mise en oeuvre aux mêmes densités de courant jusqu'à ce que la différence de
10 potentiel atteigne 3,0 V. Lors de la seconde charge/décharge et après, la mesure a été mise en oeuvre également aux mêmes densités de courant entre 0 et 3,0 V. Les courbes de charge/décharge ainsi obtenues sont représentées sur la figure 5 et la caractéristique de débit ainsi que la caractéristique de nombre de cycles de la capacité de
15 décharge sont représentées sur la figure 6.

(Exemple 7)

A 0,5 g de graphite feuilleté naturel (BF-10A en provenance du Brésil, fabriqué par Chuetsu Kokuen) présentant une dimension
20 moyenne de particules de 10 µm et à 0,5 g de dihydrate de chlorure d'étain (réactif garanti, fabriqué par Wako Jun-yaku) a été ajouté de l'éthanol afin de dissoudre le dihydrate de chlorure d'étain, et l'éthanol a été ôté au moyen du séchage. Le mélange a été séché dans l'air à 200°C, le produit résultant étant un matériau carboné pour une
25 électrode négative.

Le même test de charge/décharge que dans l'exemple 6 a été réalisé sur le matériau carboné résultant. La caractéristique de débit et la caractéristique de nombre de cycles de la capacité de décharge sont représentées sur la figure 6. Les courbes de charge/décharge sont de
30 façon générale similaires à celles de l'exemple 6.

(Exemple comparatif 3)

le graphite utilisé dans les exemples 6 et 7 a été soumis, dans un état non traité, au même test de charge/décharge que dans

l'exemple 6. La caractéristique de nombre de cycles de la capacité de charge/décharge est représentée sur la figure 6.

5 Au vu de la comparaison des exemples 6 et 7 avec l'exemple comparatif 3, on peut reconnaître que, du fait du traitement de support
d'étain, la capacité de décharge augmente apparemment pour la même
densité de courant tandis que la caractéristique de nombre de cycles
est insuffisante. Il est présumé que la densité de courant à laquelle la
capacité de décharge du matériau carboné selon la présente invention
10 devient égale à celle du graphite seul à $0,1 \text{ mA/cm}^2$ est
d'approximativement $0,4 \text{ mA/cm}^2$. Puisque ceci est également vrai pour
la capacité de charge, ceci signifie qu'il est possible non seulement de
réduire le temps de charge mais également d'augmenter le courant de
décharge. En outre, en prenant en compte le fait que ce résultat de test
est converti en tant que capacité par poids unitaire de l'électrode
15 négative en soustrayant seulement le poids du PTFE utilisé en tant que
liant, cette valeur est compatible avec celle d'une électrode en oxyde
qui nécessite une quantité importante de matériau électroconducteur.

REVENDEICATIONS

1. Électrode négative d'un accumulateur secondaire à ion lithium, contenant un matériau carboné et un composé métallique supporté sur le matériau carboné, caractérisée en ce que le métal composant le composé métallique est au moins un élément choisi
5 parmi le groupe comprenant : étain, plomb, indium, molybdène, tungstène, aluminium, manganèse, fer et zinc.
2. Électrode négative d'un accumulateur secondaire à ion lithium selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'une dimension de particules du composé métallique est de 30 nm ou moins.
- 10 3. Électrode négative d'un accumulateur secondaire à ion lithium selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé métallique est un composé stanneux.
4. Électrode négative d'un accumulateur secondaire à ion lithium selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composé
15 stanneux est de l'étain métallique.
5. Électrode négative d'un accumulateur secondaire à ion lithium selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composé stanneux est $\text{SnCl}(\text{OH})$ et/ou SnO .
6. Électrode négative d'un accumulateur secondaire à ion
20 lithium selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composé stanneux est $\text{SnCl}(\text{OH})$ et SnSO_4 .
7. Procédé de fabrication d'une électrode négative d'un accumulateur secondaire à ion lithium, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :
- 25 immersion d'un matériau carboné dans du tétrachlorure d'étain ;
et
séchage du matériau carboné immergé dans le tétrachlorure d'étain à un point d'ébullition du tétrachlorure d'étain ou plus.
8. Procédé de fabrication d'une électrode négative d'un
30 accumulateur secondaire à ion lithium, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

immersion d'un matériau carboné dans du tétrachlorure d'étain et de l'eau ; et

séchage du matériau carboné immergé dans le tétrachlorure d'étain et l'eau à un point d'ébullition du tétrachlorure d'étain ou plus.

- 5 9. Procédé de fabrication d'une électrode négative d'un accumulateur secondaire à ion lithium, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

immersion d'un matériau carboné dans du tétrachlorure d'étain, de l'acide sulfurique et de l'eau ; et

- 10 séchage du matériau carboné immergé dans le tétrachlorure d'étain, l'acide sulfurique et l'eau à un point d'ébullition du tétrachlorure d'étain ou plus.

- 15 10. Électrode négative d'un accumulateur secondaire à ion lithium, caractérisée en ce qu'elle contient un matériau carboné et un chlorure stanneux basique.

11. Procédé de fabrication d'une électrode négative d'un accumulateur secondaire à ion lithium, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- 20 dispersion d'un matériau carboné et de dihydrate de chlorure d'étain dans de l'eau ; et

séchage de la dispersion.

- 25 12. Procédé de fabrication d'une électrode négative d'un accumulateur secondaire à ion lithium, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

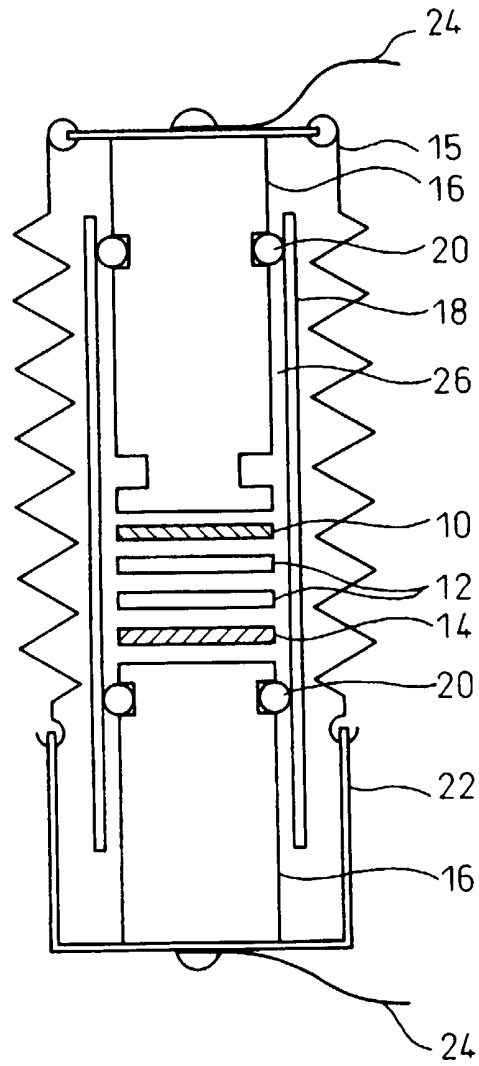
dissolution de dihydrate de chlorure d'étain dans de l'éthanol ;

dispersion d'un matériau carboné dedans ; et

séchage de la dispersion.

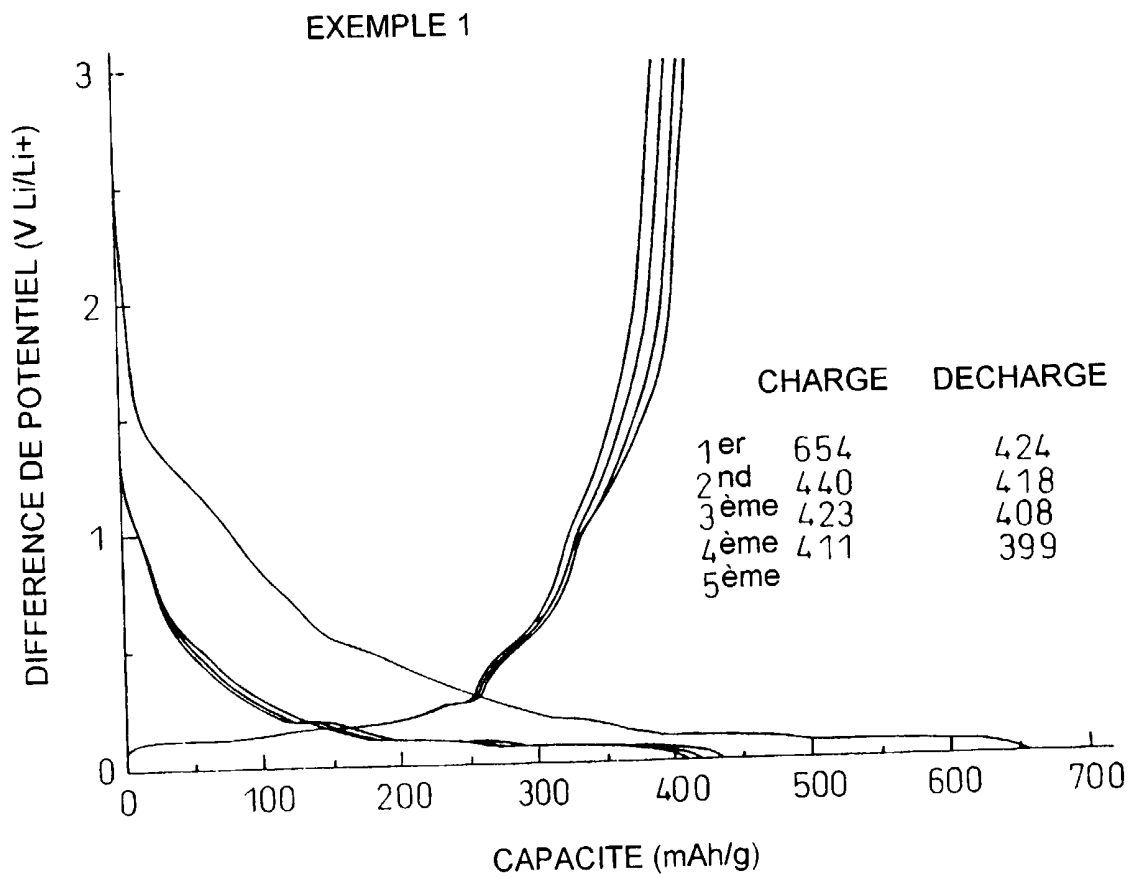
1/6

Fig.1



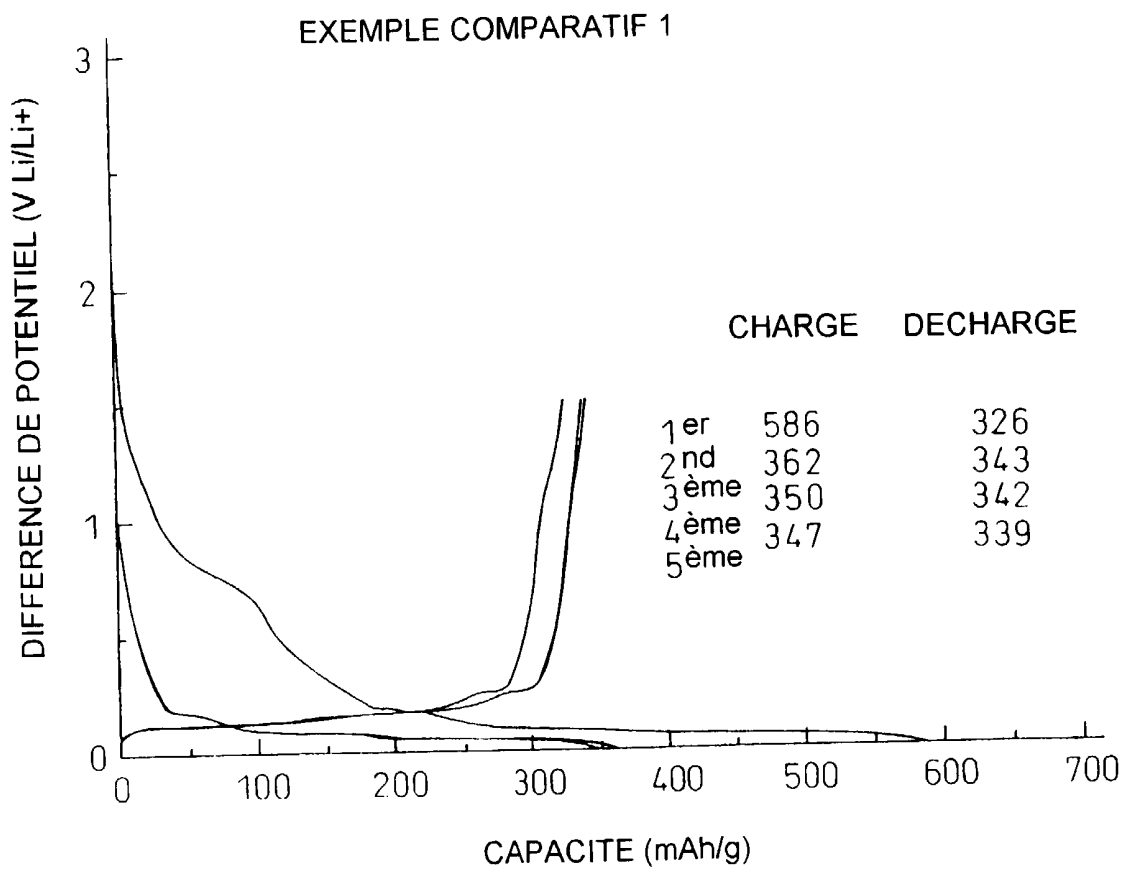
2/6

Fig.2



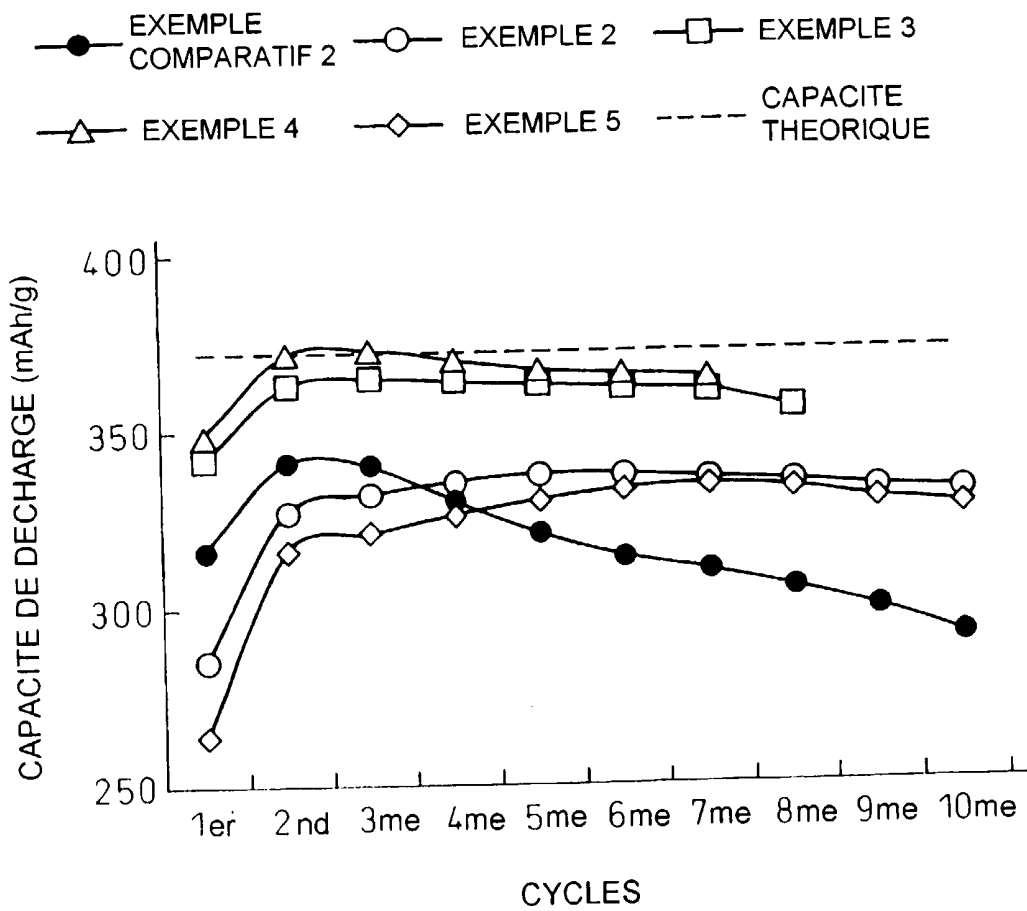
3/6

Fig.3



4/6

Fig.4



5/6

Fig.5

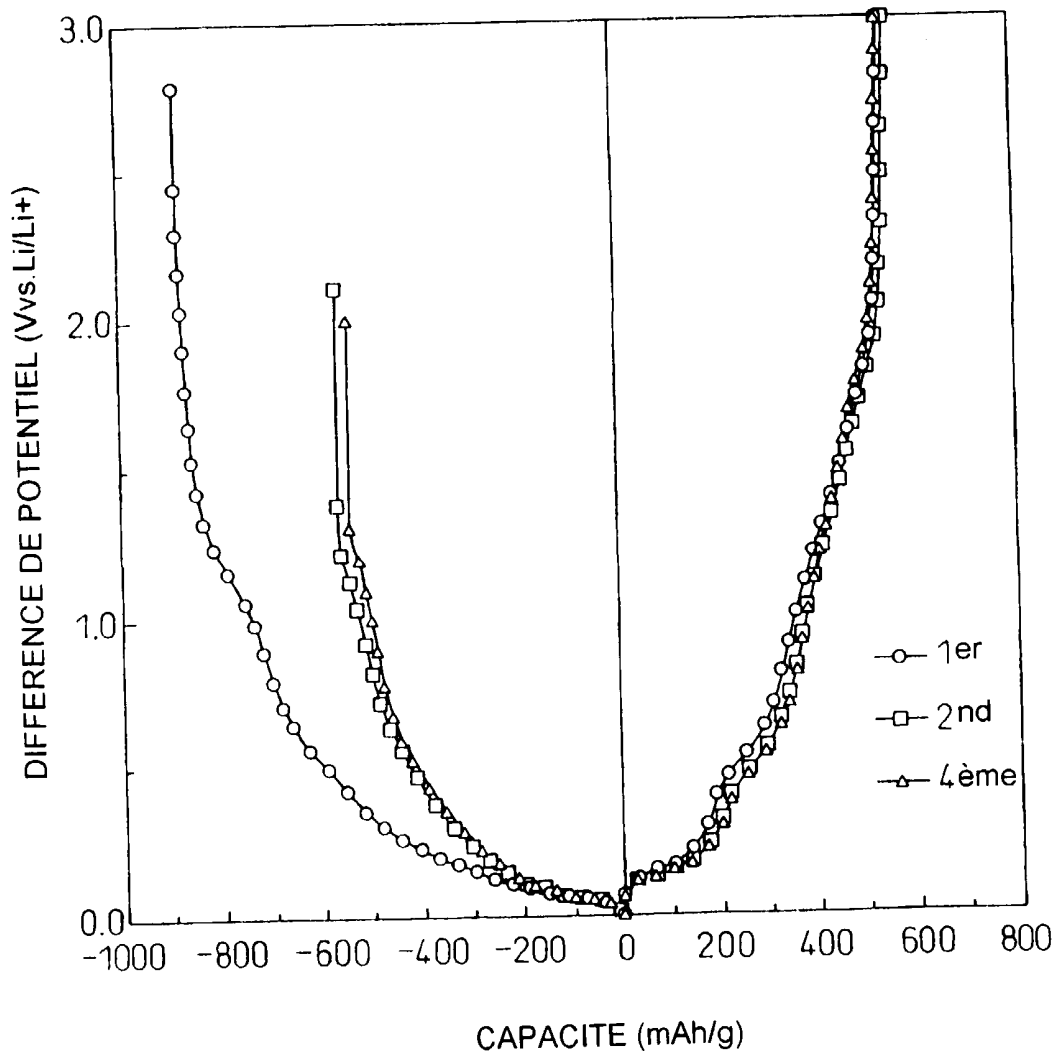


Fig.6

