



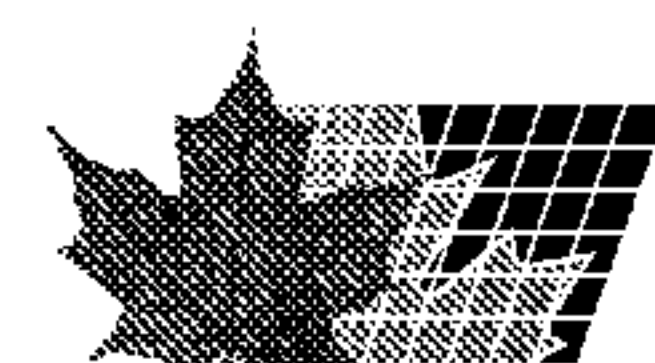
(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2001/10/24
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2002/05/02
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2011/06/14
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2003/03/17
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 2001/001511
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2002/034670
(30) Priorité/Priority: 2000/10/25 (CA2,324,431)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 31/04* (2006.01),
H01M 4/02 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
KINOSHITA, KIMIO, US;
BROCHU, FERNAND, CA;
GUERFI, ABDELBAST, CA;
ZAGHIB, KARIM, CA
(73) Propriétaire/Owner:
HYDRO-QUEBEC, CA
(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : PARTICULES DE GRAPHITE AYANT LA FORME D'UN PATATOIDE ET UN FAIBLE TAUX D'IMPURETES
EN SURFACE, PROCEDE POUR LEUR PREPARATION
(54) Title: POTATO-SHAPED GRAPHITE PARTICLES WITH LOW IMPURITY RATE AT THE SURFACE, METHOD FOR
PREPARING SAME

(57) **Abrégé/Abstract:**

Particules de graphite modifié obtenues à partir de graphite ou à base de graphite, les dites particules possédant des impuretés dans leur structure interne et possédant, en surface, un taux faible voir nul d'une ou de plusieurs impuretés. Ces particules possèdent en outre au moins une des caractéristiques suivantes: une densité tab comprise entre 0,3 et 1,5 g/cc; la forme d'un patatoïde; et une dispersion granulométrique telle que le rapport D90/D10 varie entre 2 et 5 et les particules ont une taille comprise entre 1 et 50 µm. Ces particules sont utilisables pour les piles à combustible, générateur électrochimiques ou comme capteur d'humidité et/ou comme capteur d'oxygène et elles possèdent des propriétés électrochimiques intéressantes. Les piles électrochimiques et batteries ainsi obtenus sont stables et sécuritaires.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
2 mai 2002 (02.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/34670 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C01B 31/04, H01M 4/58, 4/02(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **HY-DRO-QUÉBEC** [CA/CA]; 75 boulevard René-Lévesque Ouest, 9^e étage, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA01/01511(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GUERFI, Abdelbast** [CA/CA]; 8655 boulevard Rivard, Brossard, Québec J4X 1W2 (CA). **BROCHU, Fernand** [CA/CA]; 3143 Daguerre, Longueuil, Québec J4L 3B1 (CA). **KINOSHITA, Kimio** [US/US]; 20644 Nancy Court, Cupertino, CA 95014 (US). **ZAGHIB, Karim** [CA/CA]; 3672 Belcourt, Longueuil, Québec J4M 2M7 (CA).(22) Date de dépôt international :
24 octobre 2001 (24.10.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2,324,431 25 octobre 2000 (25.10.2000) CA(74) Mandataires : **OGILVY RENAULT** etc.; Suite 1600, 1981 McGill College Avenue, Montreal, Québec H3A 2Y3 (CA).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: POTATO-SHAPED GRAPHITE PARTICLES WITH LOW IMPURITY RATE AT THE SURFACE, METHOD FOR PREPARING SAME

(54) Titre : PARTICULES DE GRAPHITE AYANT LA FORME D'UN PATATOÏDE ET UN FAIBLE TAUX D'IMPURETÉS EN SURFACE, PROCÉDÉ POUR LEUR PRÉPARATION



(57) Abstract: The invention concerns modified graphite particles obtained from graphite or based on graphite, said particles having impurities in their internal structure and having, at the surface, a low, even nil, rate of an impurity or several impurities. Said particles further comprise at least one of the following characteristics: a tab density ranging between 0.3 and 1.5 g/cc; the shape of a potato; and a size distribution such that the D90/D10 ratio varies between 2 and 5 and the particles have a size ranging between 1 and 50 µm. Said particles are useful for fuel cells, electrochemical generators or moisture sensor and/or oxygen sensor and they have interesting electrochemical properties. The resulting electrochemical cells and batteries are stable and safe.

[Suite sur la page suivante]



WO 02/34670 A1

WO 02/34670 A1



(81) **États désignés** (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(84) **États désignés** (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrége :** Particules de graphite modifié obtenues à partir de graphite ou à base de graphite, les dites particules possédant des impuretés dans leur structure interne et possédant, en surface, un taux faible voir nul d'une ou de plusieurs impuretés. Ces particules possèdent en outre au moins une des caractéristiques suivantes: une densité tab comprise entre 0,3 et 1,5 g/cc; la forme d'un patatoïde; et une dispersion granulométrique telle que le rapport D90/D10 varie entre 2 et 5 et les particules ont une taille comprise entre 1 et 50 µm. Ces particules sont utilisables pour les piles à combustible, générateur électrochimiques ou comme capteur d'humidité et/ou comme capteur d'oxygène et elles possèdent des propriétés électrochimiques intéressantes. Les piles électrochimiques et batteries ainsi obtenus sont stables et sécuritaires.

- 1 -

PARTICULES DE GRAPHITE AYANT LA FORME D'UN PATATOÏDE ET
UN FAIBLE TAUX D'IMPURETÉS EN SURFACE, PROCÉDÉ POUR
LEUR PRÉPARATION

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention est relative à des particules de
graphite modifié et à des particules à base de graphite
10 présentant en outre la caractéristique d'avoir la forme
d'un patatoïde. La présente invention concerne
également des procédés permettant de préparer ces
nouvelles particules ainsi que l'utilisation des
particules ainsi obtenues notamment comme capteur
15 d'humidité et/ou comme capteur d'oxygène. Ces procédés
peuvent être monitoré par contrôle des valeurs prises
par des fonctions mathématiques caractéristiques de la
forme des structures cristallines (edge, basal, Lc et
La) et géométriques du graphite. Ces nouvelles
20 particules présentent en outre, dans le cadre d'une
application électrochimique, une stabilité améliorée au
cyclage en augmentant d'une part la densité de
l'électrode et d'autre part la cinétique de diffusion
de l'intercalant (Li, Na, ou autre).

25

ART ANTÉRIEUR

Le graphite présente des propriétés électrochimiques
30 intéressantes. Ainsi pour les graphites naturels qui se
trouvent abondamment disponibles dans la nature ont a

- 2 -

mis en évidence une capacité réversible de 372mAh/g et un plateau de voltage proche du lithium.

Le graphite a été introduit dans les batteries lithium-ion commerciales comme mentionné dans le brevet délivré à Sanyo aux États-Unis sous le numéro US-A-5.882.818. Ses caractéristiques intéressantes, en plus de son faible coût de revient, ont fait du graphite naturel un bon candidat comme anode dans les batteries lithium-ion. Cependant, l'épandage des électrodes uniformes demeure problématique à cause de la forme physique des ces particules qui se présentent sous forme de flocons. Pour cette raison, une mise en œuvre efficace de l'épandage nécessite une étape supplémentaire de calendrage lors de la fabrication des électrodes pour batteries Li-ion (Energy Storage Systems for Electronics, by Testuya Osaka and Madhav Datta, (2000), pp 125). La densité de la compacité est faible ce qui donne des électrodes ayant des épaisseurs plus élevées. Les performances de l'anode dépendent du type de graphite et de la forme physique de ces particules. L'efficacité de la première intercalation de l'ion dans le graphite est reliée à la surface spécifique et la fraction de la surface edge (K. Zaghib et al, J. Electrochemical Soc. 147 (6) 2110 à 2115, 2000). Une faible surface spécifique est associée à une contribution en film de passivation plus faible.

Le graphite naturel se trouve exclusivement sous forme de paillette, alors que le graphite artificiel peut se

- 3 -

trouver soit sous forme de paillette, de fibre ou sphérique. La forme de paillette présente un degré élevé d'orientation préférentielle qui induira une anisotropie dans l'électrode. Une telle orientation
5 réduit la cinétique de l'intercalation du lithium à travers les (edges). Cependant le seul carbone sphérique qui se trouve sur le marché est le Mesocarbon Microbeads MCMB traité à 2800°C d'Osaka gaz (T.Kasuh et al., J. Power Source 68 (1997), 99). Ce carbone est un
10 graphite artificiel qui nécessite un traitement coûteux à haute température pour être ordonné, ainsi qu'une synthèse complexe, ce qui fait augmenter son coût de production. La capacité réversible maximale obtenu pour ce graphite artificiel est de l'ordre de 280
15 mAh/g, ce qui est faible par rapport à la capacité correspondante d'un graphite naturel qui est de 372 mAh/g.

Le brevet américain US-A-6.139.990 délivré le 31
20 octobre 2000 de Kansai Netsukkagaku Kabushiki Kaisha décrit des particules de graphite modifié et arrondi, ayant une forme presque sphérique caractérisée en ce que leur degrés de circularité est supérieur ou égal à 0.86 et en ce que par mesure par diffraction aux rayons
25 X, le pic du rapport d'intensité entre une face 002 (parallèle aux couches de graphite) la face 110 (perpendiculaire aux couches de graphite), qui servent d'indice de l'orientation aléatoire, ne doit pas être inférieure à 0.0050. Ces particules présentent une
30 mauvaise homogénéité en ce qui concerne leur distribution granulométrique ce qui en limite

- 4 -

l'utilisation dans des piles électrochimiques notamment avec le carbonate de propylène comme électrolyte. Ce qui représente un inconvénient majeur pour les applications basses température. On constate également
5 une mauvaise sécurité des piles électrochimiques incorporant de telles particules de graphite.

La demande de brevet EP-A-0.916.618 déposée au nom de la société OSAKA GAS Co. Ltd, quant à elle décrit un
10 matériau graphite dans lequel la création de cavités a été optimisée afin d'augmenter la capacité électrochimique des électrodes les contenant. Si ces matériaux se sont révélés présenter un intérêt en ce qui concerne leur utilisation dans des batteries de
15 type primaire, ils sont de peu d'intérêt pour d'autres applications électrochimiques en raison notamment de la fragilité de leur structure et du manque de stabilité qui en découle pour les capacités supérieures à 400 mA/g.

20

La manipulation requise pour transformer le graphite naturel en graphite sphérique présente des bénéfices nets par rapport au graphite naturel standard présenté sous forme de flocons, ainsi que par rapport au
25 graphite artificiel sphérique (MCMB).

Il existait donc un besoin pour des particules à base de graphite sous une forme stable facilement compactable jusqu'à obtenir une densité élevée, ces
30 particules présentant des capacités électrochimiques et des anisotropies supérieures ou égales à celles des

- 5 -

formes connues des particules de graphite. Ces particules permettent notamment la réalisation d'électrodes homogènes et compactes et favorisent d'autre part l'utilisation du PC.

5

SOMMAIRE DE L'INVENTION

La présente invention concerne notamment des
10 particules de graphite modifié ayant la forme d'un
patatoïde possédant des impuretés dans leur structure
interne et possédant en surface, un taux faible voir
nul d'une ou de plusieurs impuretés, notamment des
impuretés habituellement présentes dans les graphites
15 naturels.

La présente invention est aussi relative à des
particules à base de graphite modifié constituées de
particules prismatiques de graphite recouvertes d'un
20 dépôt métallique et/ou d'un dépôt carbonique.

Les particules de graphite selon la présente invention
sont notamment utilisables comme capteur d'humidité
et/ou comme capteur d'oxygène et, notamment en raison
25 de leur performance au cyclage sont utilisables dans
la fabrication d'électrodes négatives, préférentiel-
lement dans la fabrication d'électrodes négatives pour
générateurs électrochimiques rechargeables.

- 6 -

La présente invention concerne également des procédés permettant la préparation de ces particules et la préparation d'électrodes les contenant.

5 BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

Figure-1/15: Selon le model 1, transformation des particules prismatiques en particules sphériques en diminuant le fb et augmentant le fe. Cette transformation peut se faire par plusieurs techniques: Jet mill, attrition, ball mill, hammer mill, CF mill ou atomizer mill, planetary mixer, hybridiser.

15 Selon le model 1, transformation des particules prismatiques en particules sphériques en gardant fe et fb constants. Cette transformation se fait par enrobage des particules par un métal, polymère ou carbone.

20

Figure-2/15: Selon le model 2, transformation des particules cylindriques en particules sphériques en diminuant le fb et augmentant le fe. Cette transformation peut se faire par plusieurs techniques: Jet mill, attrition, ball mill, hammer mill, CF mill ou atomizer mill, planetary mixer, hybridiser.

25

- 7 -

Selon le model 2, transformation des particules prismatiques en particules sphériques en gardant fe et fb constants. Cette transformation se fait par enrobage des particules par un métal, un polymère ou un
5 carbone.

Figure-3/15: Selon le modèle 1 le graphite artificiel ou naturel de forme prismatique en présence de ses impuretés et d'agents solubles de type NaCl et NH₄F ou
10 autres (de préférence de forme sphérique) est transformé en graphite de forme sphérique en diminuant la fraction basale fb et en augmentant la fraction edge (fe). Cette transformation peut se faire par plusieurs techniques: Jet mill, attrition, ball mill,
15 hammer mill, CF mill ou atomizer mill, planetary mixer, hybridiser.

Figure-4/15: Selon le modèle 2 la fibre de carbone, le graphite artificiel ou naturel de forme cylindrique
20 en présence de ses impuretés et d'agents solubles de type NaCl et NH₄F ou autres (de préférence de forme sphérique) est transformé en graphite de forme sphérique en diminuant la fraction basale fb en augmentant la fraction edge (fe). Cette transformation
25 peut se faire par plusieurs techniques: Jet mill, attrition, ball mill, hammer mill, CF mill ou atomizer mill, planetary mixer, hybridiser.

Figure-5/15: Selon le modèle 1, le graphite artificiel
30 ou naturel de forme prismatique, en présence de ses impuretés et d'agents non solubles de type SiO₂ et

- 8 -

TiO₂, céramique, composé dur ou autre (de préférence de forme sphérique), est transformé en graphite de forme sphérique en diminuant la fraction basale (fb) et en augmentant la fraction edge (fe). Cette transformation
5 peut se faire par plusieurs techniques: Jet mill, attrition, ball mill, hammer mill, CF mill ou atomizer mill, planetary mixer, hybridiser.

Figure-6/15: Selon le modèle 2 le graphite artificiel
10 ou naturel de forme cylindrique en présence de ses impuretés et d'agents non solubles de type SiO₂ et TiO₂, céramique, composé dur ou autre (de préférence de forme sphérique) est transformé en graphite de forme sphérique en diminuant la fraction basale (fb) et en
15 augmentant la fraction edge (fe). Cette transformation peut se faire par plusieurs techniques: Jet mill, attrition, ball mill, hammer mill, CF mill ou atomizer mill, planetary mixer, hybridiser.

20 Figure-7/15: modélisation comparative entre le modèle prismatique et cylindrique pour deux types de particules de 2 et 40 µm.

Figure-8/15: Particules de graphite avant attrition.
25

Figure-9/15: Particules de graphite après attrition

Figure-10/15: Résultats électrochimiques du graphite naturel NG20, après attrition.

30

- 9 -

Figure-11/15: Résultats électrochimiques avec graphite commercial sphérique MCMB.

Figure-12/15: Photo réalisée au microscope électronique à balayage montrant la forme patatoïde d'une particule de 12 μm obtenue dans l'exemple 3, selon l'invention.

Figure-13/15: Photo réalisée au MEB montrant l'évolution des fonctions basales et edge pour une particule de graphite conforme au modèle mathématique 1.

Figure 14/15: Photo réalisée au MEB montrant la forme patatoïde d'une particule de graphite obtenue dans l'exemple 3, de 12 μm .

Figure 15/15: photo d'une particule obtenue dans l'exemple 3, réalisée au MEB, montrant que la fonction basale (fb) diminue et qu la fonction (fe) augmente

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Un premier objet de la présente invention est constitué par des particules de graphite modifié obtenues à partir de graphite (de préférence à partir de graphite synthétique), les paramètres structurels des dites particules vérifiant au moins un des relations $fe_1 = [Y+1]/[(Y+1) + (B/2T)(Y-1)]$ et $fe_2 = [Y+1]/[(Y+1) + (B/T)(Y-1)]$, dans lesquelles Y représente un nombre entier supérieur ou égal à 1, B représente la longueur

- 10 -

de la particule en μm , T représente l'épaisseur de la particule en μm . Ces particules ayant en outre la forme d'un patatoïde et possédant au moins une des deux caractéristiques suivantes:

- 5
- une densité ρ mesurée selon la méthode associée à l'appareil commercialisé sous l'appellation Logan Instrument Corp. Model Tap-2 comprise entre 0,3 et 1,5, de préférence comprise entre 0,5 et 1,4, plus préférentiellement encore comprise entre 1 et 1,3 g/cc; et
- 10
- une dispersion granulométrique mesurée selon la méthode associée à l'analyseur de particules commercialisé sous l'appellation Microtac model X100 Particle Analyser, telle que le rapport de distribution D90/D10 varie entre 2 et 5 et les particules ont une taille comprise entre 1 μm et 50 μm , de préférence telle que le rapport de
- 15
- distribution D90/D10 varie entre 2.2 et 4.2 et les particules ont une taille comprise entre 2 μm et 30 μm .
- 20

La taille d'une particule désigne, dans le cadre de la présente invention, la dimension la plus grande du patatoïde.

25

Un deuxième objet de la présente invention est constitué par des particules de graphite modifié obtenues à partir de graphite, les dites particules ayant la forme d'un patatoïde, possédant des impuretés

30

- 10 a -

dans leur structure interne et possédant en surface,
un taux d'une ou de plusieurs impuretés, mesuré selon
la méthode du détecteur rétrodiffusé définie dans la
publication Kimoto S. et Hashimoto H., (1966), dans

- 11 -

Eectron Microphone, John Wiley, New York, page 480 et dans Gedcke, D. A., Ayers, J.B. et DeNee, P.B. (1978), SEM/1978, SEM Inc, AMF O'Hare, Illinois, page 581 qui est inférieure à 10 %, qui de préférence varie
5 entre 2% et 4% et les dites particules possédant en outre au moins une des trois caractéristiques suivantes:

- 10 - une densité tab mesurée selon la méthode précédemment identifiée comprise entre 0,3 et 1,5, de préférence comprise entre 0,5 et 1,4, plus préférentiellement encore comprise entre 1 et 1,3 g/cc;
- 15 - une dispersion granulométrique mesurée selon la méthode précédemment identifiée telle que le rapport D90/D10 varie entre 2,2 et 4,2 et les particules ont une taille comprise entre 2 et 30 μm ; et
- 20 - elles comportent attachées à leur surface des particules (de préférence de forme patatoïde, plus préférentiellement encore de forme sphérique) de NaCl et ou de NH_4F , de préférence
25 la masse de ces particules de NaCl et ou de NH_4F représente de 1 à 4 % de la masse totale des particules de graphite modifié.

Le taux d'impureté en surface du graphite peut être
30 réduit de différentes façon, une méthode particulièrement efficace est celle décrite dans la

- 12 -

demande PCT/CA100233 détenue par la société Hydro-Québec. Le contenu de ce document est incorporé par référence dans la présente demande.

- 5 Une sous famille préférentielle des particules selon le deuxième objet de la présente demande est constitué par les particules de graphite modifié pour qui l'analyse TGA réalisée selon la méthode associée à l'appareil commercialisé sous l'appellation TGA/DTA
- 10 Model SDT 2960, TA Instruments Inc., New Castle, DE donne une valeur de la température initiale associée à la perte de poids comprise entre 560 et 660 degrés Celcius, comme cela est illustré par la Figure 11/11.
- 15 Les parties particules de graphite modifié selon l'invention peuvent comprendre des impuretés. Par exemple au moins une impureté du groupe constitué par les éléments chimiques Fe, Mo, Sb, As, V, Cr, Cu, Ni, Pb, Co, Ca, Al, Ge, Si, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Ciu, Dy,
- 20 Eu, La, Li, Mo, Nd, Ni, Pb et Pr.

Une sous famille préférentielle parmi les particules de graphite selon l'invention est constituée par les particules dans lesquelles le pourcentage en poids

25 d'impuretés présentes dans lesdites particules, exprimé par rapport à la masse totale des particules de graphite modifié et mesuré selon la méthode des cendres, est compris entre 1 et 10 %, de préférence compris entre 2 et 4 %.

- 13 -

Plus particulièrement intéressantes sont les particules de graphite selon l'invention qui sont substantiellement dépourvues d'impuretés en surface, de préférence celles dépourvues d'impuretés en
5 surface.

Un troisième objet de la présente invention est constitué par les particules de graphite modifié obtenues à partir de graphite, lesdites particules
10 ayant la forme d'un patatoïde et contenant de 5 à 20 % d'au moins un des composés suivants SiO_2 , MgO , céramiques ou un mélange de ces derniers, les dits composés étant de préférence attachés aux particules de graphite modifié par des forces physiques et
15 possédant au moins une des trois caractéristiques suivantes:

- une densité tab mesurée selon la méthode précédemment décrite comprise entre 0.3 et 1.5, de préférence comprise entre 0.4 et 1.4, plus préférentiellement encore comprise entre 1 et 1,3 g/cc;
20
- une dispersion granulométrique mesurée selon la méthode précédemment définie telle que le rapport D_{90}/D_{10} varie entre 2 et 5 pour des particules d'une taille comprise entre 1 et 50 μm , de préférence telle que le rapport D_{90}/D_{10} varie entre 2,2 et 4,2 pour des particules ayant une
25 taille comprise entre 2 et 30 μm ; et
30

- 14 -

- elles comportent attachées à leur surface des particules (de préférence de forme...patatoïde et plus préférentiellement encore de forme sphérique) de NaCl et ou de NH_4F , de préférence la masse de ces particules de NaCl et ou de NH_4F représente de 1 à 10 % de la masse totale des particules de graphite modifié.

Une famille particulièrement avantageuse de particules de graphite selon la présente invention est constitué par l'ensemble des particules de graphite modifié dans lesquelles la distance interplan d_{002} (mesurée selon la méthode associée au diffractomètre commercialisé sous l'appellation XRD analysis Siemens Model D500
Diffractionmeter) varie de 33 à 3,4 Angströms et/ou le BET (mesuré en utilisant la méthode associée à l'appareil Quantachrome Autosorb automated gas sorption system using N_2) varie entre 0.5 g/m^2 et 50 g/m^2 .

Parmi les particules de graphite modifié de l'invention celles ayant une stabilité au cyclage supérieure à 500 cycles présentent un intérêt particulier dans le cadre d'applications électrochimiques.

Un quatrième objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation de particules de graphite (de préférence à partir de graphite naturel) objet de la présente invention, par mise en œuvre d'au moins un moyen physique permettant la réduction d'au moins 50 % de la fonction basale (fb) et l'augmentation d'au moins 50 % de la fonction edge

- 15 -

(fe), un tel moyen physique étant de préférence l'attrition, un jet mill, ball mill, hammer mill, atomizer mill, des particules de graphite en présence d'au moins un composé chimique choisi dans le groupe
5 constitué par les composés de formule MF_z , dans laquelle M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux et z représente 1 ou 2, (de préférence MF_z représente CaF_2 , BaF_2 , LiF), par $NaCl$ et par NH_4F ou par un mélange de ces derniers, le ou lesdits composés
10 étant de préférence ajouté(s) sous forme solide, de préférence au début de l'étape de mise en œuvre du ou des moyens physiques permettant la réduction de la fonction basale définie par la relation $fb = 1 - fe$ et l'augmentation de la fonction fe définie par la
15 relation $(2B/La + T/d_{002}) : (2B/d_{100} + T/d_{002})$ dans laquelle B , $La = d_{100}(2n+1)$ représente d_{002} , n représente un nombre de plans. Ces fonctions sont définies et analysées de façon détaillée dans la publication Effect of Graphite Particle Size on
20 Irreversible Capacity Loss, K. Zaghib, G. Nadeau, et K. Kinoshita, Journal of the Electrochemical Society 147 (6) 2110-2115 (2000. Ce document est intégralement incorporé à la présente demande par référence.

25 Comme décrit dans la demande de brevet PCT/CA0100233 d'Hydro-Québec, l'utilisation de NH_4F en surface sur le graphite lors du broyage est très importante car le NH_4F lors de la purification du graphite en présence de H_2SO_4 et H_2O génère du HF pour dissoudre les
30 impuretés, en particulier le SiO_2 .

- 16 -

De la même façon, l'utilisation de NaCl en surface sur le graphite lors du broyage est très important car NaCl lors de la purification du graphite en présence de H_2SO_4 génère du HCl qui lui aussi dissout les
5 impuretés en surface, en particulier les métaux Fe, Mo et autres.

Selon un mode avantageux de mise en œuvre dudit procédé la réduction de la fonction basale et
10 l'augmentation de la fonction edge, de préférence l'arrondissement des particules, est réalisé à l'aide d'un moyen d'attrition, ledit moyen étant préférentiellement constitué par des billes tel que des billes d'acier, des billes en céramique ou un
15 mélange de billes d'acier et en céramique.

Un cinquième objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation de particules de graphite modifié selon la revendication 1 ou 2 à
20 partir de préférence de graphite naturel, comportant au moins les deux étapes:

- i) de modification de la forme des particules de graphite par mise en œuvre d'au moins un moyen
25 physique permettant la réduction d'au moins 50 % de la fonction basale (fb) et l'augmentation d'au moins 50 % de la fonction edge (fe), un tel moyen physique étant de préférence l'attrition (de préférence un jet mill, ball mill, hammer mill, un atomizer mill) de
30 particules de graphite synthétique (de

- 17 -

- préférence de graphite naturel,) en présence d'au moins un composé chimique choisi dans le groupe constitué par les composés de formule MF_z , dans laquelle M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux et z représente 1 ou 2, de préférence MF_z représente CaF_2 , BaF_2 , LiF ou un mélange de ces derniers, le ou lesdits composés étant de préférence ajoutés sous forme de préférence solide, de préférence à température ambiante, de préférence au début de l'étape de mise en œuvre du ou des moyens permettant la réduction de la fonction basale et l'augmentation de la fonction edge; et
- 15 ii) de réduction du taux d'impuretés de surface de préférence par purification, de préférence par purification chimique des particules de graphite obtenues dans l'étape i).
- 20 Selon un mode de réalisation avantageux, les particules de graphite utilisées au départ du procédé ont une taille comprise entre 1 et 450 μm , de préférence comprise entre 2 et 350 μm .
- 25 Selon un autre mode avantageux de réalisation le traitement d'attrition est réalisé en présence d'un additif, de préférence d'un additif de type oxyde métallique, tel que SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 et, de préférence, en présence de billes d'acier, de billes
- 30 en céramique ou en présence d'un mélange de billes d'acier et en céramique.

- 18 -

Une variante préférentielle consiste à mettre en œuvre le procédé de l'invention dans des conditions telles qu'au moins une des deux étapes est réalisée dans une
5 atmosphère contrôlée ou à l'air, l'atmosphère contrôlée étant préférentiellement à base d'azote, d'argon, d'hélium ou un mélange de ces gaz.

L'étape i) peut être est une étape hybride mettant en œuvre à la fois un Jet milling et une attrition,
10 l'attrition étant alors de préférence réalisée après la mise en œuvre du jet milling.

Selon un mode particulièrement avantageux, l'étape i) du procédé est réalisée par mise en œuvre d'un jet
15 milling.

Un sixième objet de la présente invention est constitué par des particules de graphite modifié
20 telles que ci-avant et ci-après définies, comme capteur d'humidité et/ou comme capteur d'oxygène.

Un septième objet de la présente invention est constitué par les électrodes négatives,
25 préférentiellement par les électrodes négatives pour générateur électrochimique rechargeable préparée avec un liant de préférence, avec un liant de type PVDF, PTFE et avec des particules d'un graphite selon l'un quelconque des objets de la présente invention.

- 19 -

Un huitième objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation d'une électrode pour générateur rechargeable à base de particules de graphite selon la présente invention ou
5 à base de particules de graphite telles qu'obtenues par un procédé selon l'invention comprenant au moins les étapes suivantes:

10 a- de solubilisation d'au moins un liant(choisi de préférence dans le groupe constitué par PVDF, PTFE) dans un solvant (de préférence dans un solvant fort choisi dans le groupe constitué par NMP (n-méthyl pyrrolidone), cyclopentanone à une concentration la plus
15 élevée possible(de préférence supérieure à 1g/cc), pour obtenir une solution visqueuse(A) ;

20 b - d'épandage de la solution visqueuse obtenue dans l'étape précédente qui est un mélange poudre-liant-composition (B) sur un dispositif de type collecteur, de préférence sur un collecteur de type métallique; et/ou de type collecteur troué métallique, ledit
25 collecteur ainsi traité constituant une électrode; et

30 c - de séchage de l'électrode préparée dans l'étape b), le séchage se fait de préférence à l'aide d'une lampe infrarouge ou à l'aide d'un élément chauffant.

- 20 -

Selon un mode préférentiel de réalisation de ce procédé, dans l'étape c) on utilise parallèlement deux moyens distincts pour sécher l'électrode, ces moyens
5 étant préférentiellement un séchage par lampe infrarouge et un séchage par élément.

Un neuvième objet de la présente invention est constitué par les particules à base de graphite modifié
10 constituées de particules prismatiques de graphite recouvertes d'un dépôt métallique et/ou d'un dépôt carbonique, les paramètres structurels des dites particules vérifiant les relations $fe_1 = [Y+1]/[(Y+1) + (B/2T)(Y-1)]$ et $fe_2 = [Y+1]/[(Y+1) + (B/T)(Y-1)]$, dans
15 lesquelles : Y représente un nombre réel supérieur ou égal à 1, B représente la longueur de la particule en μm , T représente l'épaisseur de la particule en μm , les dites particules ayant la forme d'un patatoïde et possédant au moins une des deux caractéristiques
20 suivantes:

- une densité ρ_{tab} mesurée selon la méthode précédemment définie, de préférence comprise entre 0,3 et 1,5, plus préférentiellement
25 comprise entre 0,5 et 1,4, plus préférentiellement encore comprise entre 1 et 1,3 g/cc; et
- une dispersion granulométrique mesurée selon la méthode précédemment définie telle que le rapport
30 D_{90}/D_{10} varie entre 2 et 5 et les particules ont une taille comprise entre 1 et 50 μm , de

- 21 -

préférence telle que le rapport D90/D10 varie entre 2.2 et 4.2 et les particules ont une taille comprise entre 2 et 30 μm .

- 5 De préférence la taille de ces particules à base de graphite est comprise entre 1 et 50 μm .

Selon un mode avantageux de réalisation ces particules ont une sphéricité de 80 % et plus.

10

Parmi l'ensemble de ces particules à base de graphite une sous famille préférentielle est constituée par les particules dans lesquelles l'épaisseur moyenne de l'enrobage métallique et/ou carbonée est comprise entre

15 50 nm et 2 μm .

Une autre sous-famille préférentielle est constituée par les particules à base de graphite constituées d'un noyau de graphite enrobé, ledit noyau constituant au
20 moins 90 % en poids de la masse totale de la particule à base de graphite, les 10 % restant étant préférentiellement constitués d'au moins un métal choisi dans le groupe constitué par Ag, Si, Al et Cu et/ou de carbone et/ou de polymère carbonisé de
25 préférence sous la forme prismatique ou de fibre.

- 22 -

Un dixième objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation des particules à base de graphite, à partir de particules de forme prismatique par enrobage des particules, en maintenant la fonction
5 basale (fb) et la fonction edge (fe) constantes tout en enveloppant la surface du graphite par un dépôt métallique ou carbonique de manière à obtenir une sphéricité de 80 % et plus.

10 Un onzième objet de la présente invention est constitué par un procédé de purification (de préférence) in situ de la surface de particules de graphite, par enrobage de ces particules, en présence de leurs impuretés, par du carbone.

15

Un douzième objet de la présente invention est constitué par l'utilisation dans une pile électrochimique des particules de graphite modifié selon l'invention, avec un contrôle de la fonction
20 basale (fb) qui permet leur utilisation en présence d'une électrolyte à base de Polyéthylène Carbonate (PC), la concentration en PC dans l'électrolyte étant

- 23 -

alors inférieure à 50 % en volume du mélange électrolytique.

Les batteries sécuritaires résultant de cette utilisation constituent également un objet de la présente invention.

Un treizième objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des particules à base de graphite selon l'invention, avec une fonction basale (fb) constante, ce qui permet leur utilisation en présence d'une électrolyte à base de Polyéthylène Carbonate (PC), jusqu'à une concentration en PC dans l'électrolyte étant alors inférieure ou égale à 100 % en volume du mélange électrolytique. Les batteries résultant de cette utilisation sont sécuritaires et constituent un objet de la présente invention.

Ainsi dans le cadre de la présente invention on décrit notamment un nouveau procédé pour transformer les particules du graphite naturel en particules sphériques. La poudre du graphite brut, en présence de ces impuretés qui jouent un rôle de microabrasif (brevet HQ), ayant des particules initiales de 375µm est soumis à un broyage par attrition afin de réduire

- 24 -

sa taille à un d_{50} de $10\mu\text{m}$. Des billes d'acier sont ajoutées à la poudre de graphite dans un rapport massique de 1/10 graphite/bille. Le broyage (ATTRITOR, type B, size S Union Process Inc, AKRON) est accéléré à
5 une vitesse de 400 RPM pendant 60 minutes. Après 60 minutes, le broyage est arrêté et une évaluation de la granulométrie et de la surface spécifique est conduite sur l'échantillon. Si la distribution granulométrique désirée n'est pas atteinte, le broyage est repris
10 pendant une période de 10 minutes. Ces étapes seront poursuivies jusqu'à ce que le d_{50} de $10\mu\text{m}$ soit obtenu. Un second échantillon de 500g est broyé dans un broyeur à jet d'aire Alpine pour obtenir un d_{50} de $10\mu\text{m}$. Une étude comparative par microscope à balayage est
15 effectuée sur les deux échantillons après les broyages. Ceci nous permet d'identifier si la forme des paillettes obtenues par attrition se rapproche plus de celle d'une sphère. Nous avons aussi utilisé un broyage hybride; la taille de la particule est réduite
20 en premier à $20\mu\text{m}$ par Jet Milling puis la particule est taillée par l'attrition jusqu'à $10\mu\text{m}$.

L'utilisation du graphite sphérique comme anode dans une configuration de batterie rechargeable a beaucoup
25 d'avantages par rapport un graphite en paillettes, notamment:

- la densité de compacité est augmentée ;
- l'épandage est plus uniforme ;
- 30 - la porosité est réduite ;
- la fraction des plans basals est réduite;

- 25 -

- un meilleur contact électrique inter-particules;
- la décomposition de l'électrolyte est réduite;
- un taux de charge-décharge rapide;
- la cinétique d'intercalation est meilleure; et
- 5 - la sécurité de la batterie est améliorée.

L'application de ce procédé sur le graphite naturel améliore ses performances électrochimiques et sa mise en épandage en électrode. Le graphite naturel mis sous
10 forme sphérique combine les avantages des deux carbones: ceux du graphite naturel et ceux du graphite artificiel sphérique. L'énergie est maintenue à son maximum avec le graphite naturel (capacité et voltage moyen). La contribution des plans basals est réduite
15 ce qui favorise d'une part la réduction de la capacité irréversible due à la passivation et l'accroissement des parties diffusionnelles (edges) le long de l'axe cristallographique C (perpendiculaire aux plans formés par les atomes carbones). De plus, le problème
20 d'anisotropie, est réduit et la cinétique d'intercalation améliorée. Les particules sphériques rendent l'épandage des électrodes plus homogène et les électrodes obtenues moins poreuse. L'épaisseur des électrodes avec des particules sphériques est mieux
25 contrôlée et peut atteindre des épaisseurs plus minces pour des applications de puissance telles que les pulses pour télécommunication et appels de puissance pour les véhicules hybrides. Ces caractéristiques facilitent le design des batteries Li-ions super-mince
30 jusqu'à l'échelle des batteries polymères.

- 26 -

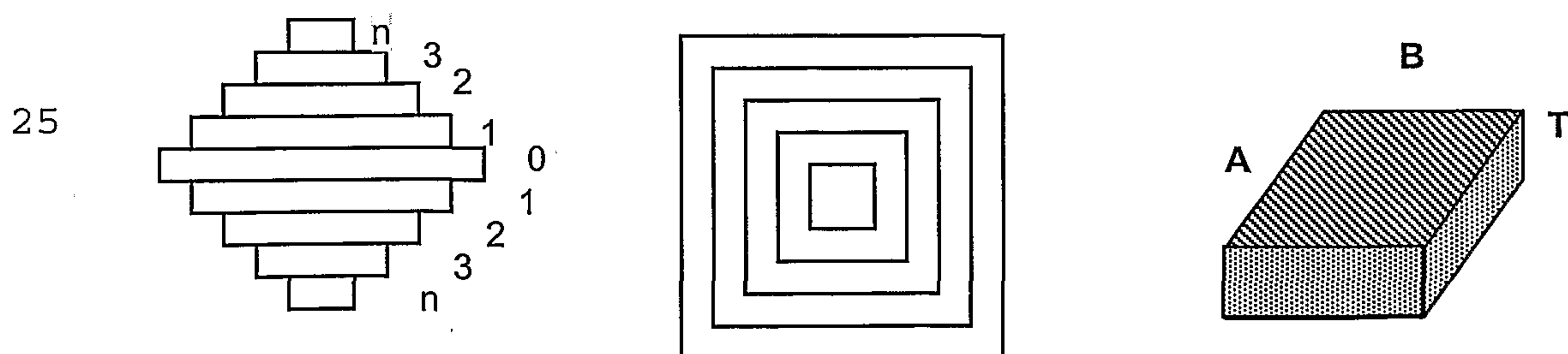
Modèles de calcul de la relation entre les particules du graphite et leurs surfaces (basal et edge): comparaison entre la structure prismatique et sphérique.

5

Modèle I

Un modèle mathématique pour la particule sphérique a été développé afin d'exprimer la relation entre la
10 taille du cristallite du graphite et les sites en surface en utilisant les paramètres cristallographiques a , b et c . Dans ce modèle, on considère que la sphère est formée de couches prismatiques de dimension $A_i.B_i$ (plan basal) et d'épaisseur T (edge) empilés l'un sur
15 l'autre.

On considère aussi que les paramètres A et B sont plus petits pour le même facteur (Y) au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la couche centrale (0) vers le
20 sommet (n) ou vers le bas (n) de la particule (Fig. 1)



- 27 -

Cross-section	Top-view	Elementary particle
---------------	----------	---------------------

Fig. 1

5

Couche centrale (0) : A, B, T

Couche (1) :

A_1, B_1, T avec $A = Y A_1$, $B = Y B_1$ et que $Y \geq 1$ (1)

10 $A_1 = A / Y$, $B_1 = B / Y$

Couche (2) :

A_2, B_2, T avec $A_1 = Y A_2$, $B_1 = Y B_2$ (2)

$$A_2 = A_1 / Y = A / Y^2, B_2 = B_1 / Y = B / Y^2$$

15

Couche (3) :

A_3, B_3, T avec $A_2 = Y A_3$, $B_2 = Y B_3$ (3)

$$\cdot A_3 = A_2 / Y = A / Y^3, B_3 = B_2 / Y = B / Y^3$$

\cdot

20

\cdot

Couche (n) :

A_n, B_n, T avec $A_{n-1} = Y A_n$, $B_{n-1} = Y B_n$ (4)

$$A_n = A_{n-1} / Y = A / Y^n, B_n = B_{n-1} / Y = B / Y^n$$

25 Donc, pour la surface du edge :

- 28 -

$$EA=2T[(A+B) + (A_1+B_1) + (A_2+B_2) + (A_3+B_3) + \dots + (A_n+B_n)] \quad (5)$$

Par substitution des valeurs de $A_1, B_1, A_2, B_2, \dots, A_n, B_n$ des équations 1,2,3 et 4 dans 5;

$$EA = 2T(A+B)[1+1/Y + 1/Y^2 + 1/Y^3 + \dots + 1/Y^n]$$

$$5. \quad = 2T(A+B)\sum 1/Y^i \quad (i=0 \text{ to } n) \quad (6)$$

Vue la symétrie de la sphère, l'équation (6) prendra la forme:

$$EA = 4T(A+B)[\sum 1/Y^i] - 2T(A+B), \quad (i= 0 \text{ to } n) \quad (7)$$

La série $[\sum 1/Y^i]$ ($i = 0$ à n) converge vers le terme

$$10 \quad Y/(Y-1)$$

(table mathématique $1+ x + x^2 + \dots + x^n = 1/(1-x)$, avec $1 < x < 1$)

$$EA=4T(A+B)Y(Y-1)^{-1}-2T(A+B)$$

$$EA=2T(A+B)[2Y(Y-1)^{-1}-1] \quad (8)$$

15 Pour la surface des plans basals:

$$BA = 2[(AB - A_1B_1) + (A_1B_1 - A_2B_2) + (A_2B_2 - A_3B_3) + \dots (A_{n-1}B_{n-1} - A_nB_n)]$$

$$= 2[AB - A_nB_n]$$

$$= 2AB[1 - 1/Y^{2n}]$$

$$20 \quad BA = 2AB[1 - 1/Y^{2n}] \quad (9)$$

La surface totale sera:

$$S_t=EA+BA$$

- 29 -

$$= 2T(A+B)[2Y(Y-1)^{-1} - 1] + 2AB[1 - (1/Y^{2n})]$$

La fraction des sites edge (f_e);

$$f_e = EA/S_t$$

$$= 2T(A+B)[2Y(Y-1)^{-1} - 1] / [2T(A+B)[2Y(Y-1)^{-1} - 1] + 2AB[1 - (1/Y^{2n})]]$$

$$f_e = [Y+1] / [(Y+1) + [AB/T(A+B)][1 - (1/Y^{2n})](Y-1)] \quad (10)$$

Quand, $A=B$;

$$f_e = [Y+1] / [(Y+1) + (B/2T)(1 - Y^{-2n})(Y-1)] \quad (11)$$

1) dans un cas idéal, quand $n \rightarrow \infty$, $Y^{-2n} \rightarrow 0$;

(lorsqu'on considère un nombre infini de couches

$$\text{prismatiques}) f_e = [Y+1] / [(Y+1) + (B/2T)(Y-1)] \quad (12)$$

l'équation (12) exprime la relation entre la surface des edges en fonction des dimensions de la particule et du paramètre Y.

Modèle 2

Si on considère que l'approximation de la particule de graphite est formée par des particules élémentaires cylindriques, avec un diamètre B et une épaisseur T (Fig. 2).

- 30 -

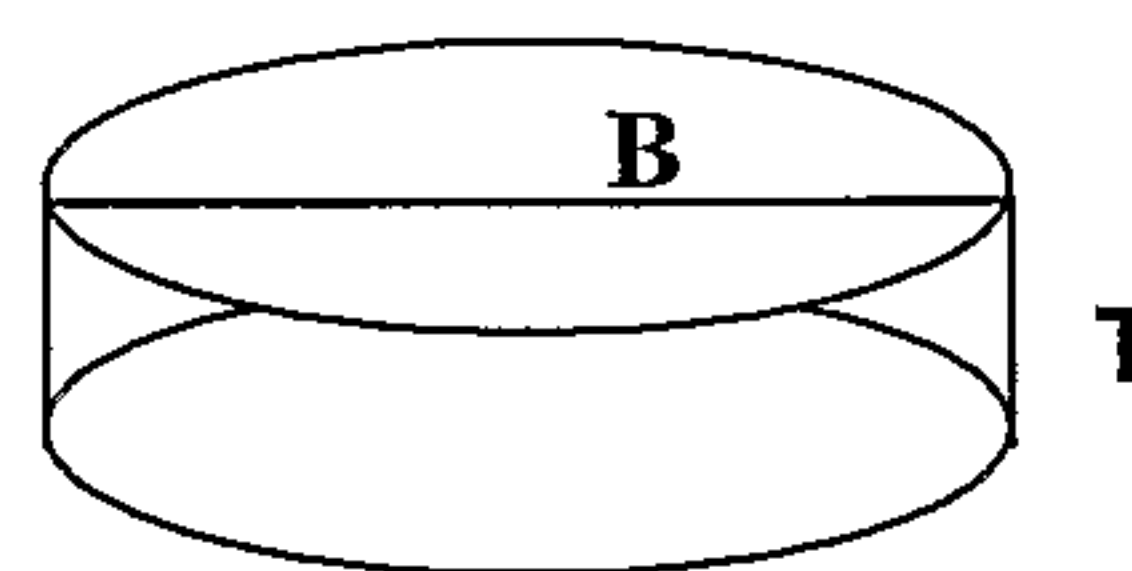


Fig. 2

Les surfaces edge et basale sont définies par :

$$EA = \pi BT$$

$$5 \quad BA = \pi B^2 / 2$$

d'où la fraction f_e

$$f_e = [Y+1] / [(Y+1) + (B/T) (1-Y^{-2n}) (Y-1)] \quad (13)$$

1) Quand $n \rightarrow \infty$, $Y^{-2n} \rightarrow 0$

$$10 \quad f_e = [Y+1] / [(Y+1) + (B/T) (Y-1)] \quad (14)$$

De ces deux modèles, on peut comprendre que l'évolution des plans basals et edges de la forme prismatique vers la forme sphérique mène à une diminution remarquable de la surface des plans basals. Ce qui fait augmenter la fraction de la surface edge par rapport à la surface totale de la particule. De point de vue électrochimique, la passivation sera réduite avec la réduction de la surface basale et d'autre part, l'intercalation sera plus accessible sur

- 31 -

une grande surface edge. Pour une valeur donnée du paramètre (Y), où $Y \geq 1$, on peut comparer la fraction f_e de la surface edge obtenue dans les équations 12 et 14. Les tableaux 1.a-d présentent les résultats obtenus de la fraction edge (f_e) calculée pour les deux approximations.

Table 1.a : Y=1.001

Particle size (μ)	B(μ) basal length	T(μ) edge length	f_e prismatic	f_e cylindrical	Ecart(%) ($f_{ep}-f_{ec}$)
2	2	0.21	0.99763	0.99526	0.2363
12	12	0.49	0.99392	0.98791	0.60089
20	20	1.54	0.99677	0.99355	0.32139
30	30	2.03	0.99632	0.99267	0.36523
40	40	2.85	0.99651	0.99303	0.34706

10

Table 2.b : Y=1.01

Particle size (μ)	B(μ) basal length	T(μ) edge length	f_e prismatic	f_e cylindrical	Ecart(%) ($f_{ep}-f_{ec}$)
2	2	0.21	0.97686	0.95476	2.2096
12	12	0.49	0.94258	0.89139	5.1185
20	20	1.54	0.96871	0.93931	2.9396
30	30	2.03	0.96454	0.93151	3.303

- 32 -

40	40	2.85	0.96626	0.93473	3.1533
----	----	------	---------	---------	--------

Table 3.c : Y=1.1

Particle size (μ)	B(μ) basal length	T(μ) edge length	f_e prismatic	f_e cylindrical	Ecart(%) ($f_{ep}-f_{ec}$)
2	2	0.21	0.81516	0.68799	12.717
12	12	0.49	0.63168	0.46164	17.003
20	20	1.54	0.76382	0.61788	14.593
30	30	2.03	0.73972	0.58695	15.277
40	40	2.85	0.74953	0.5994	15.013

5

Table 4.d : Y=1.5

Particle size (μ)	B(μ) basal length	T(μ) edge length	f_e prismatic	f_e cylindrical	Ecart(%) ($f_{ep}-f_{ec}$)
2	2	0.21	0.5122	0.34426	16.793
12	12	0.49	0.28994	0.16955	12.039
20	20	1.54	0.43503	0.27798	15.705
30	30	2.03	0.40358	0.2528	15.078
40	40	2.85	0.41606	0.26267	15.339

La meilleure approximation normalement est obtenue avec la plus proche valeur du paramètre Y à l'unité. Pour

10 Y=1.001, la valeur du f_e dans les approximations

- 33 -

converge vers un, indépendamment de la taille des particules. Ceci veut dire que la surface des plans I basals tend vers zéro, ce qui est le cas idéal (tableau 1a).

5

L'écart entre les deux approximations croît avec Y ainsi que l'effet de la taille des particules. À $Y=1.01$, il y a 3% d'écart entre les deux approximations et moins de 2% entre la taille des particules. Alors
10 qu'à $Y=1.5$, l'écart est d'environ de 16%, alors que celui entre les particules demeure entre 2-3%.

Cette variation dans le facteur f_e dépend de la façon de considérer la forme des particules élémentaires
15 ainsi que le pas entre eux (Y), qui formera la particule sphérique finale. La divergence de f_e de l'unité donne la fraction des plans basals. En fait, la forme sphérique des particules de graphite naturel est plus avantageuse et permet d'avoir un taux
20 d'intercalation plus rapide et moins de capacité irréversible (moins de surface basale).

2) Quand le terme $(1 - Y^{-2n})$ est considéré dans les équations (11) et (13);

Soit $Y = 1.1$, les deux équations convergent rapidement
25 (Fig. 3) après n itérations ($n < 50$). Comme représenté sur la Figure 7/11, les résultats obtenus montrent que:

- les particules de taille petite sont les plus faciles à rendre sphérique ($f_e(2\mu\text{m}) > f_e(40\mu\text{m})$)
- l'approximation prismatique donne des valeurs de
30 f_e , plus élevées.

- 34 -

Les exemples suivants qui sont donnés à titre purement illustratifs ne sauraient être interprétés comme constituant une quelconque limitation de la présente invention.

5

Exemple 1 - préparation de particules de graphite modifié de forme patatoïde à partir de graphite naturel et par attrition

10 Un graphite naturel ayant des particules de taille initiale de 375 μm , taux de pureté de 98% et une forme de paillette (flakes) est utilisé. La surface spécifique de ce graphite est d'environ 1 m^2/g . La poudre du graphite naturel est broyée par un procédé
15 "attrition" afin de transformer ces particules en particules sphériques.

Le d_{002} n'a pas changé après la mise en forme sphérique et a une valeur de 3.36 Angströms. L'analyse par
20 microscope électronique à balayage (SEM) a démontré sur la photo-1a (Figure 8/11) comparé J à la photo-1b (Figure 9/11), avant attrition, le changement de la forme des particules alors que la taille est maintenue quasiment à la même échelle.

25

Le liant PVDF polyvinylidène fluoré est solubilisé dans le NMP n-méthyl pyrrolidone. Un mélange des solvants acétone/toluène à 80/20 est ajouté à la pâte PVDF-NMP pour former la composition d'épandage. La poudre du
30 graphite naturel transformée en sphérie est dispersée dans la composition d'épandage dans un ratio massique

- 35 -

de 90:10. Ce mélange est appliqué sur un collecteur de cuivre par la méthode Doctor Blade. L'électrode est séchée par une lampe infrarouge. La dite électrode est montée dans une pile bouton de type 2035. Un
5 séparateur Celgard™ 2300 imbibé d'électrolyte 1M LiPF₆ + EC/DMC: 50/50 (carbonate d'éthylène + diméthylcarbonate) est utilisé.

Les tests électrochimiques ont été conduits à la
10 température ambiante. Les courbes de charge ont été obtenues entre 0 et 2.5 Volts en C/24 pour deux piles boutons P1 et P2 (Figure 4) Figure 10/11 La capacité réversible est de 370 mAh/g. Ce résultat est comparable à celui obtenu par des électrodes préparées
15 à partir du graphite naturel standard en forme de flake anisi qu'un graphite artificiel sous forme sphérique (MCMB28-25).

**Exemple 2 - préparation de particules de graphite
20 modifié de forme patatoïde à partir de graphite naturel et par jet milling**

Un graphite naturel ayant des particules de taille initiale de 375 μm , taux de pureté de 98% et une forme
25 de paillette (flakes) est utilisé. La surface spécifique de ce graphite est d'environ 1 m^2/g . Les particules sont réduites par Jet Milling jusqu'à 20 μm en premier lieu. En second lieu, les particules sont taillées en forme sphérique par attrition jusqu'à 10
30 μm .

- 36 -

Exemple 3 - préparation de particules de graphite modifié de forme patatoïde par jet milling et en présence de NH_4F

5 On mélange dans un réacteur, 20 litres kgrammes d'un graphite brésilien d'une taille moyenne (d_{50}) de $350\mu\text{m}$, d'une pureté de 98.5 % et avec 10% en poids de NH_4F .

Pour homogénéiser le mélange, la méthode de Jar mill a
10 été mise en œuvre avec des billes en céramique d'un diamètre de 50 mm, pendant 24 heures. Ce mélange est broyé avec le jet mill, la pression d'air dans le jet mill fluctuant pendant le traitement entre 100 et 125 psi.

15

A la fin du traitement, la taille moyenne des particules est réduite entre 10 et $20\mu\text{m}$ et les particules obtenues ont la forme d'un patatoïde.

20 La Figure 12/15 qui est une photo au MEB montre bien l'obtention de la forme patatoïde d'une particule de $12\mu\text{m}$.

- 37 -

La Figure 13/15 qui est une photo au MEB montre bien que la fonction basale (fb) diminue et que la fonction edge (fe) augmente, donc les plans de graphite au niveau basal rejoignent les plans de graphite au niveau edge dans la forme d'une dent de scie (vérification du modèle mathématique 1).

Exemple 4 : préparation de particules de graphite modifié de forme patatoïde par attrition et en présence de NaCl

On mélange dans un réacteur 20 kg d'un graphite brésilien d'une taille moyenne de particules (d_{50}) de 350 μ m, d'une pureté de 98,5 % et avec 10% en poids de NaCl.

L'homogénéisation du mélange est réalisée par la méthode de Jar mill avec des billes en céramique d'un diamètre de 50 mm, pendant 24 heures.

20

Ce mélange est broyé avec le jet mill. Le temps de résidence du mélange dans la chambre est de 45 minutes.

- 38 -

La pression d'air dans le jet mill fluctuant pendant le traitement entre 100 et 125 psi.

Au cours du traitement, la taille des particules est
5 réduite entre 10 et 20 μ m et la forme des particules obtenues est celle d'un patatoïde.

La photo MEB (Figure 14/15) montre bien l'obtention de la forme patatoïde d'une particule de 12 μ m.

10

La photo MEB (Figure 15/15) montre bien que la fonction basale (fb) diminue et que la fonction edge (fe) augmente, résultat de l'arrondissement de la particule (vérification du model mathématique 1).

15

Exemple 5 : Préparation de particules à base de graphite comportant un noyau enrobé d'une couche de carbonate de cellulose carbonisé

20 Dans un récipient d'un volume de 200 mlitres, on prépare un mélange de 2 grammes d'un graphite brésilien d'une taille moyenne (d_{50}) de particules de 20 μ m et de forme prismatique avec 10% d'acétate de cellulose.

- 39 -

On dissout le mélange dans l'acétone et on l'homogénéise en utilisant la méthode du ball mill. Le mélange est traité à 400°C pendant 3 heures sous une atmosphère
5 d'azote.

Les particules obtenues ont la forme d'un patatoïde.

Un des avantages de ce traitement est que la couche
10 carbonisée obtenue à la surface joue le rôle de purificateur car elle couvre toutes les impuretés existantes à la surface.

Exemple 6 - Préparation de particules à base de
15 **graphite comportant un noyau enrobé d'une couche de PE-PEO-glycol carbonisé**

Dans un réacteur de 200 mlitres, on prépare un mélange de 2 grammes d'un graphite brésilien d'une taille
20 moyenne (d_{50}) de particule de 20 μ m et de forme prismatique avec 10% du composé PE-PEO-glycol.

- 40 -

Le mélange est dissout dans l'acétone puis homogénéisé en utilisant le ball milling. Le mélange est traité à 400°C pendant 3 heures sous une atmosphère d'azote.

5 Les particules obtenues ont la forme d'un patatoïde.

Un des avantages de ce traitement est que cette couche carbonisée obtenue à la surface joue le rôle d'un purificateur car elle couvre toutes les impuretés
10 existantes à la surface.

Exemple 7 : Préparation de particules à base de graphite comportant un noyau enrobé d'une couche d'argent

15 Un graphite Brésilien d'une taille moyenne de particules (d_{50}) de 20 μ m et de forme prismatique, d'une pureté de 98.5 % est recouvert en surface par 10% en poids d'un dépôt d'argent.

20

Le dépôt est fait par évaporation en utilisant un évaporateur de type Edwards Coating System Model E306A.

- 41 -

La capacité réversible est de 387 mAh/g, 15 mA/g de plus que la capacité théorique du graphite naturel.

Une faible surface spécifique est associée à une contribution en film de passivation plus faible. Il a ainsi été établi dans le cadre de la présente invention que cette couche de passivation se forme sur la partie basale (espèces organiques) : ICL_{basal} et sur la partie edge (espèces inorganiques) : ICL_{edge} . En revanche le ICL_{basal} est 40 fois supérieure ICL_{edge} . Ce qui démontre la diminution de la fonction basale est très importante afin de réduire la capacité irréversible et le dégagement des gaz. Ceci est relié à la sécurité de la batterie.

15

REVENDEICATIONS

1. Particules à base de graphite modifié constituées de particules prismatiques de graphite recouvertes d'un dépôt métallique ou d'un dépôt métallique et carbonique dans lesquelles l'épaisseur moyenne du dépôt est comprise entre 50 nm et 2 µm, les paramètres structurels desdites particules vérifiant les relations $fe_1 = [Y+1]/[(Y+1) + (B/2T)(Y-1)]$ et $fe_2 = [Y+1]/[(Y+1) + (B/T)(Y-1)]$, dans lesquelles : Y représente un nombre réel supérieur ou égal à 1, B représente la longueur de la particule, T représente l'épaisseur de la particule, lesdites particules ayant la forme d'un patatoïde et possédant au moins une des deux caractéristiques suivantes:
 - une densité tab comprise entre 0,3 et 1,5 g/cc;
 - une dispersion granulométrique D90/D10 comprise entre 2 et 5 et les particules ont une taille comprise entre 1 et 50 µm.
2. Particules à base de graphite selon la revendication 1, caractérisées en ce que la densité tab est comprise entre 0,5 et 1,4 g/cc.
3. Particules à base de graphite selon la revendication 1, caractérisées en ce que la densité tab est comprise entre 1 et 1,3 g/cc.

4. Particules à base de graphite selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que la dispersion granulométrique D90/D10 est comprise entre 2.2 et 4.2 et les particules ont une taille comprise entre 2 et 30 μm .
5. Particules à base de graphite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 ayant une taille comprise entre 1 et 50 μm .
6. Particules à base de graphite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ayant une sphéricité de 80 % et plus.
7. Particules à base de graphite constituées d'un noyau de graphite enrobé dans lesquelles l'épaisseur moyenne de l'enrobage est comprise entre 50 nm et 2 μm , ledit noyau constituant au moins 90 % en poids de la masse totale de la particule à base de graphite, les 10 % restant étant constitués d'au moins un métal choisi dans le groupe constitué par Ag, Si, Al et Cu; et de carbone, de polymère carbonisé ou un mélange de carbone et de polymère carbonisé.
8. Procédé de préparation de particules à base de graphite telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 7, à partir de particules de forme prismatique par enrobage des particules en maintenant la fonction basale (fb) et la fonction edge (fe) constantes tout en enveloppant la surface

du graphite par un dépôt métallique ou carbonique de manière à obtenir une sphéricité de 80 % et plus.

9. Pile à combustible caractérisée en ce qu'elle utilise des particules à base de graphite modifié telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou telles qu'obtenues selon le procédé défini dans la revendication 8.
10. Générateur électrochimique caractérisé en ce qu'il utilise des particules à base de graphite modifié telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou telles qu'obtenues selon le procédé défini dans la revendication 8.
11. Capteur d'humidité caractérisé en ce qu'il utilise des particules à base de graphite modifié telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou telles qu'obtenues selon le procédé défini dans la revendication 8.
12. Capteur d'oxygène caractérisé en ce qu'il utilise des particules à base de graphite modifié telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou telles qu'obtenues selon le procédé défini dans la revendication 8.
13. Électrode négative comprenant un liant et des particules de graphite telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou

- 45 -

telles qu'obtenues par le procédé défini dans la revendication 8.

14. Électrode négative selon la revendication 13, caractérisée en ce que le liant est PVDF ou PTFE.

Application number / numéro de demande: 2422660

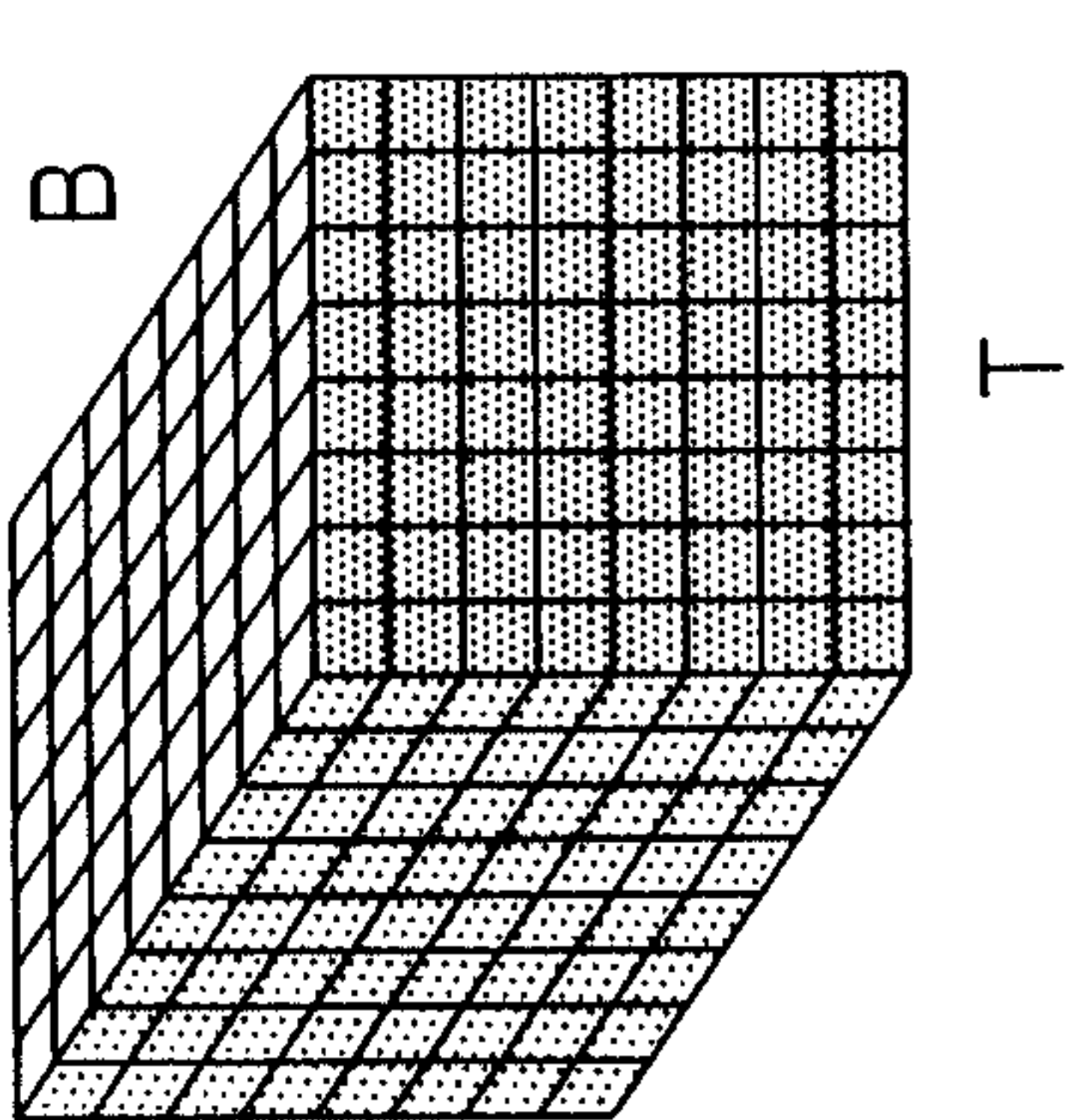
Figures: 8-9-12-13-14-15

Pages: _____

Unscannable items
received with this application
(Request original documents in File Prep. Section on the 10th floor)

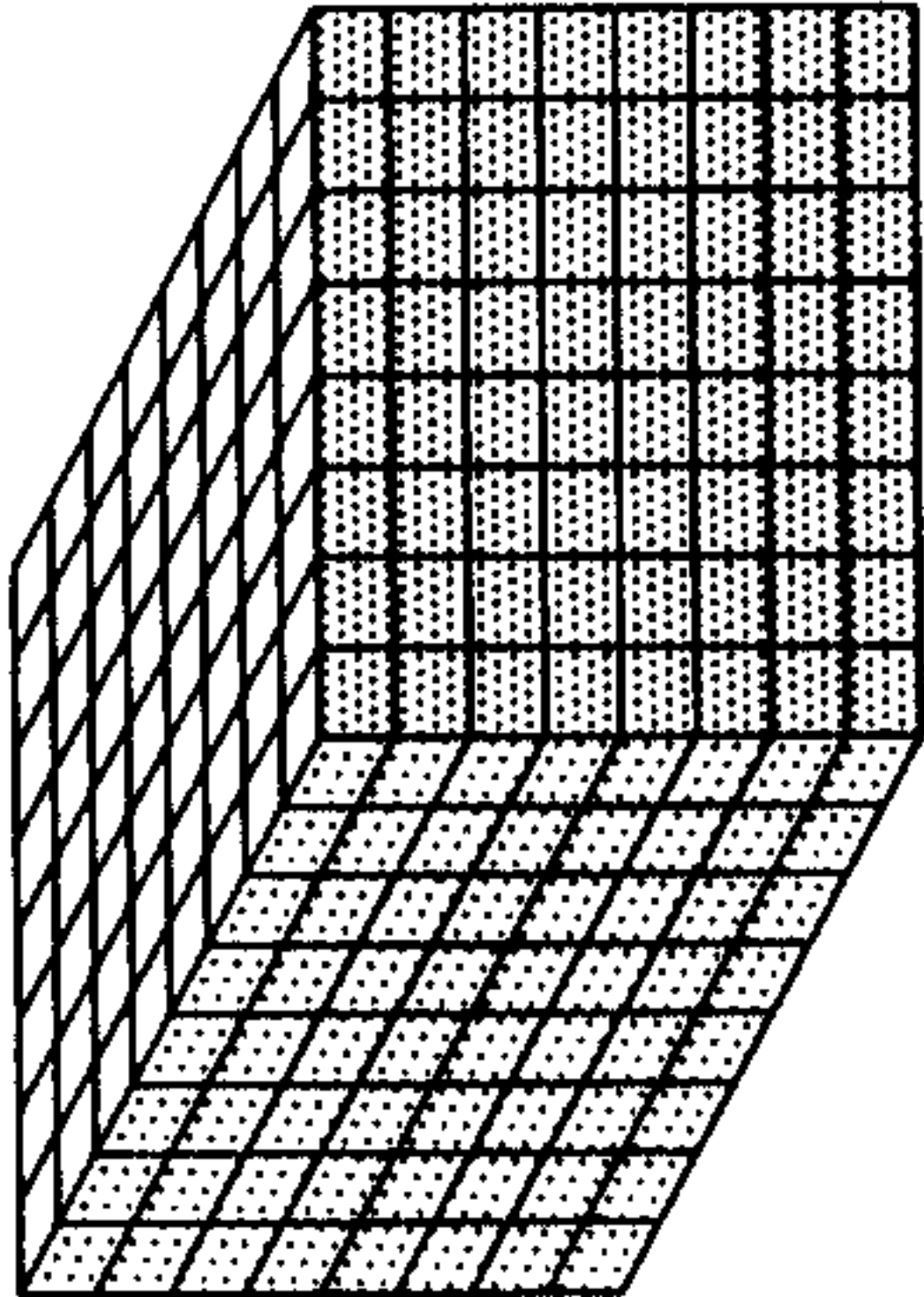
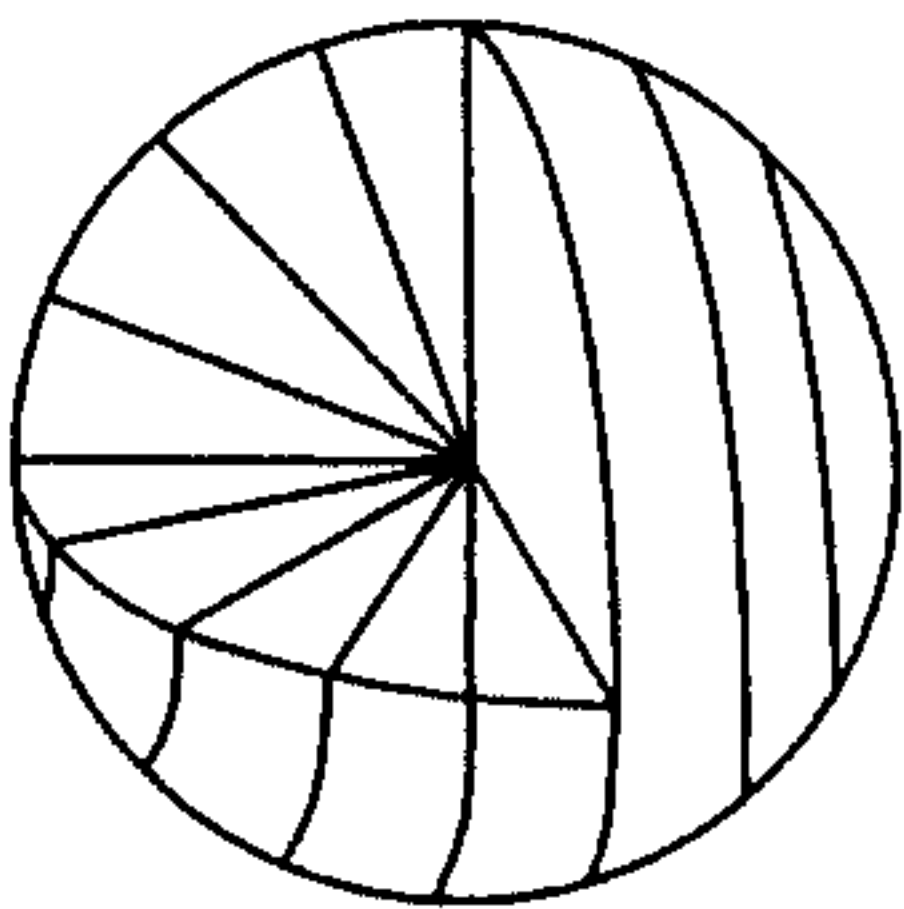
Documents reçu avec cette demande ne pouvant être balayés
(Commander les documents originaux dans la section de préparation des dossiers au
10^{ème} étage)

Transition from a prismatic to a spherical structure



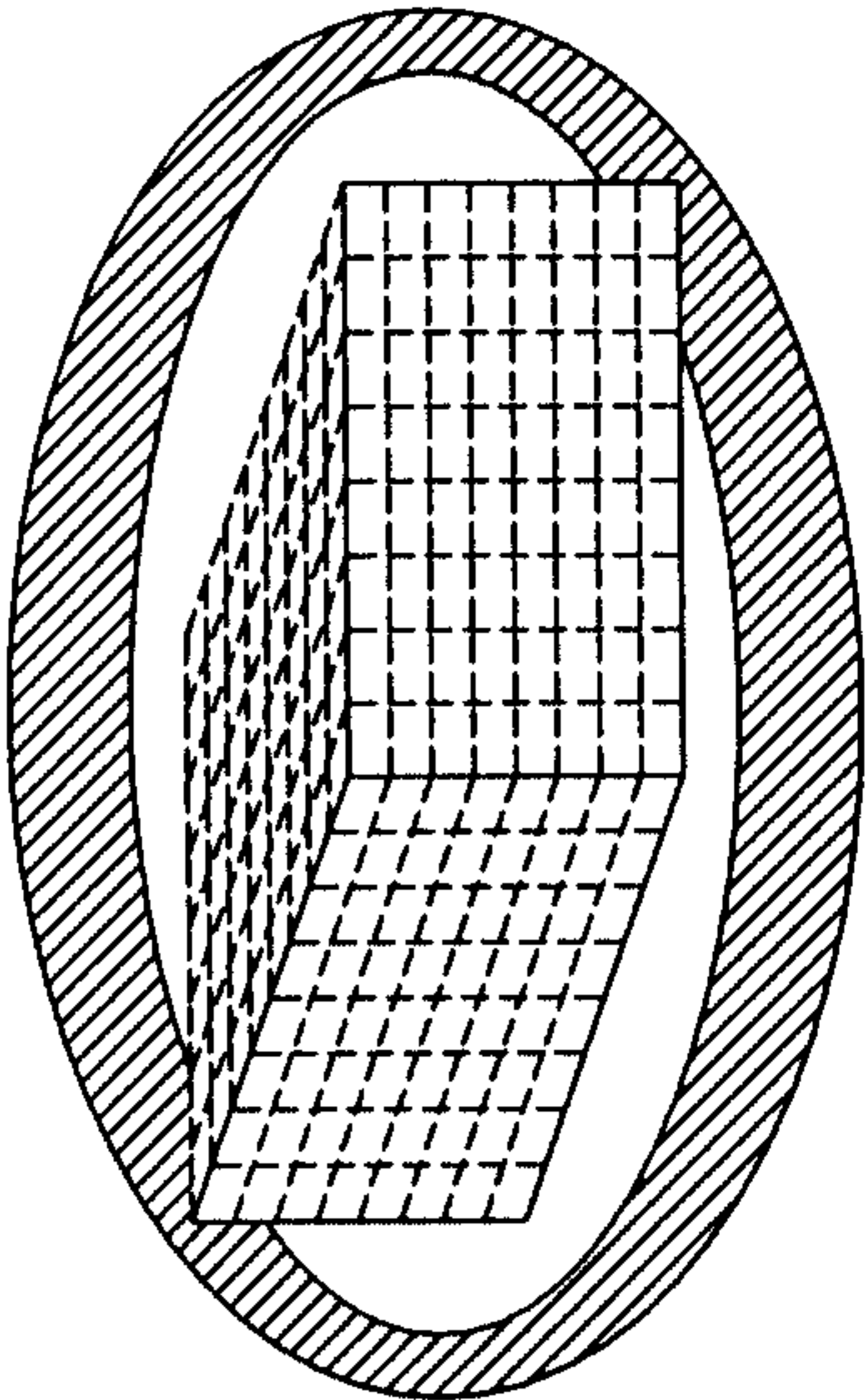
↑ fe ↓ fb

MODEL 1



fe and fb are constant

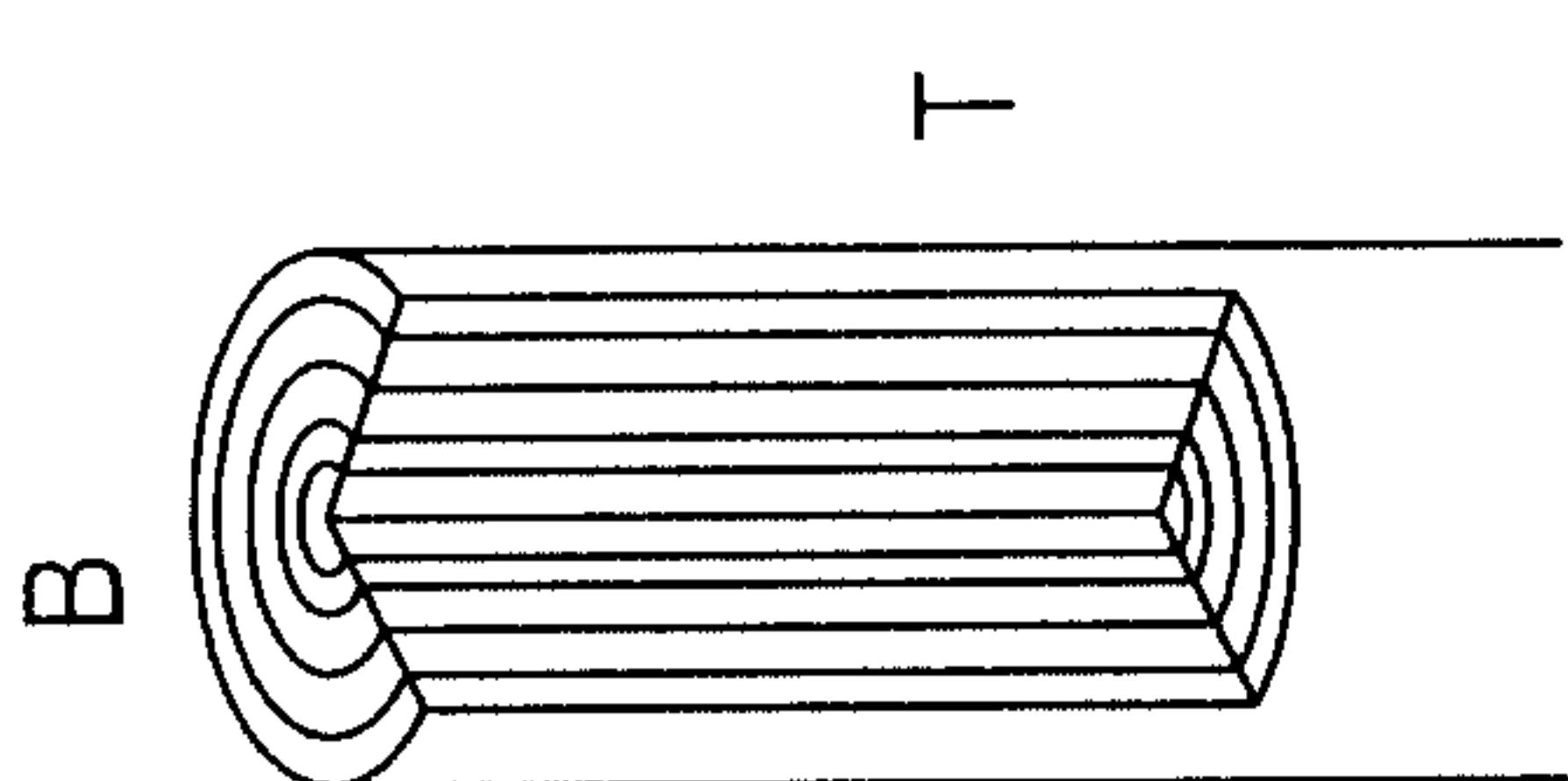
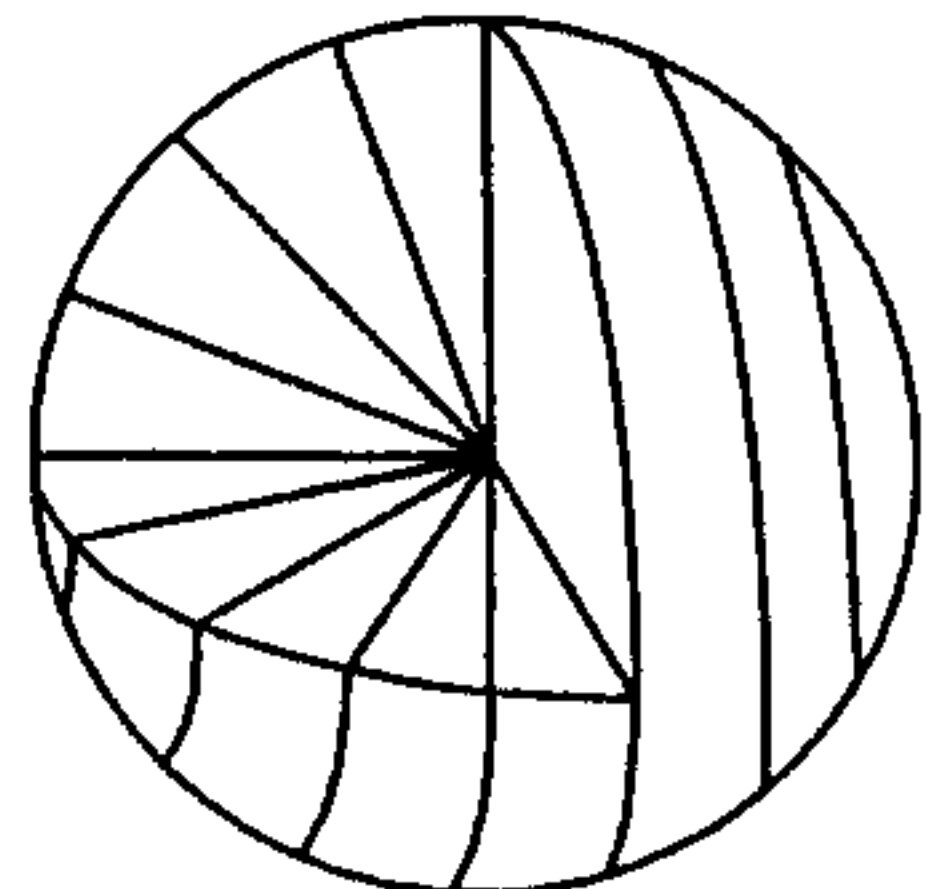
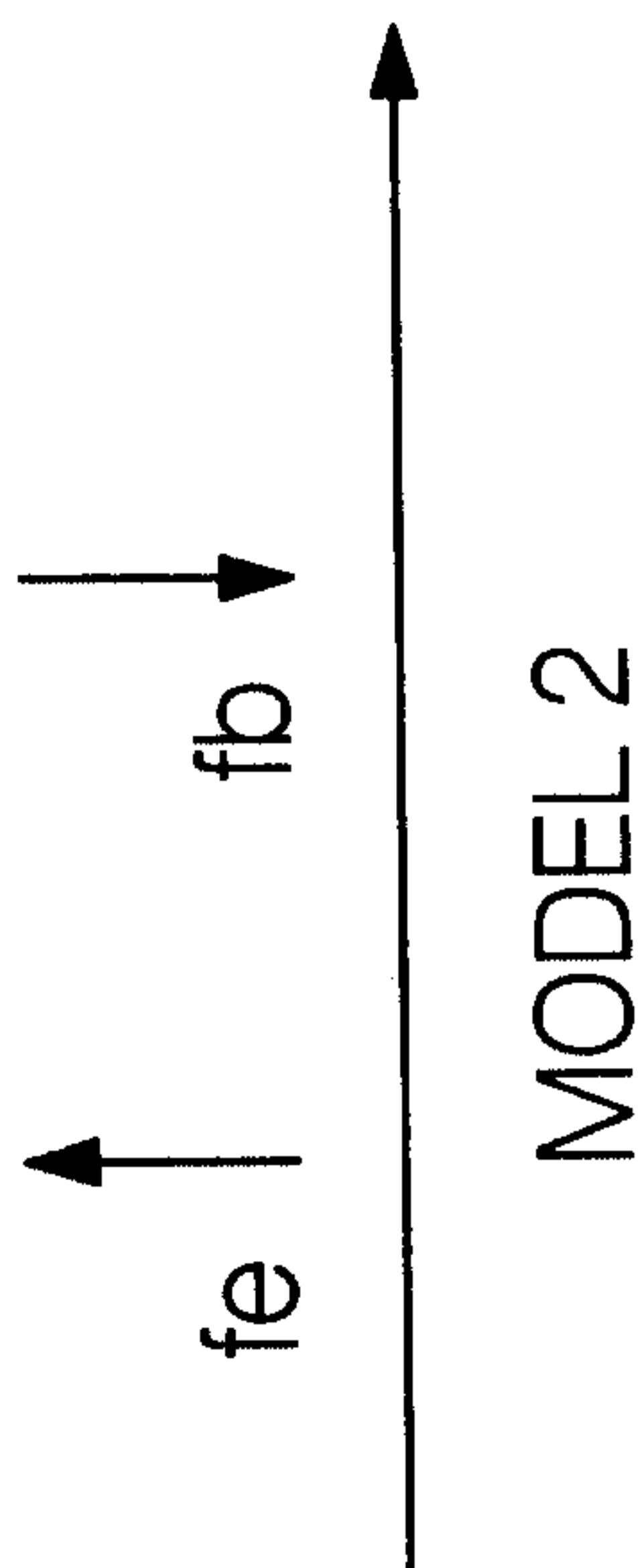
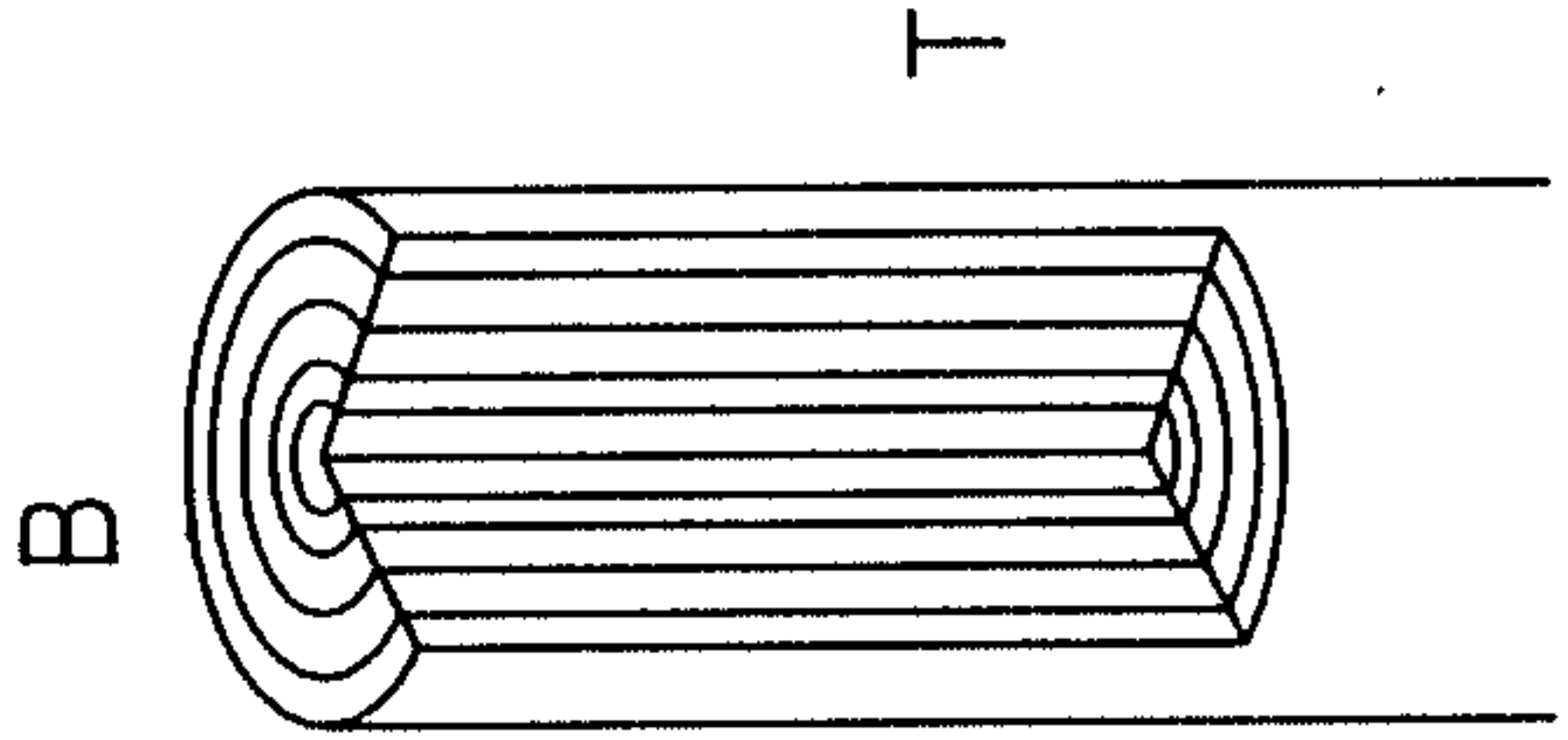
Coating by metals, polymers, carbon



The size of the metal layer or of the carbon results in a sphericity > 80%

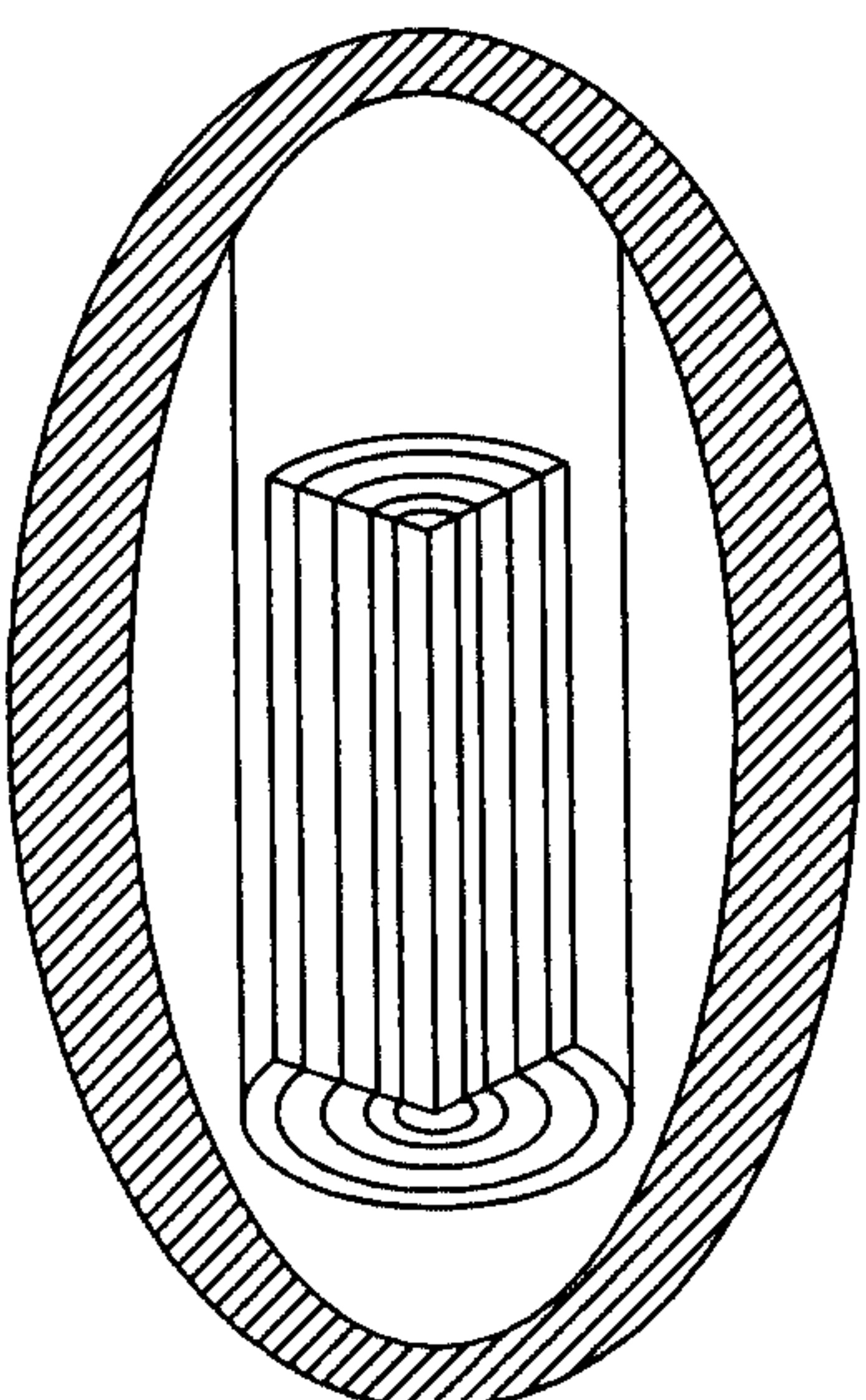
FEF - 1

Transition from a cylindrical to a spherical structure



With the exception that
fe and fb are constant

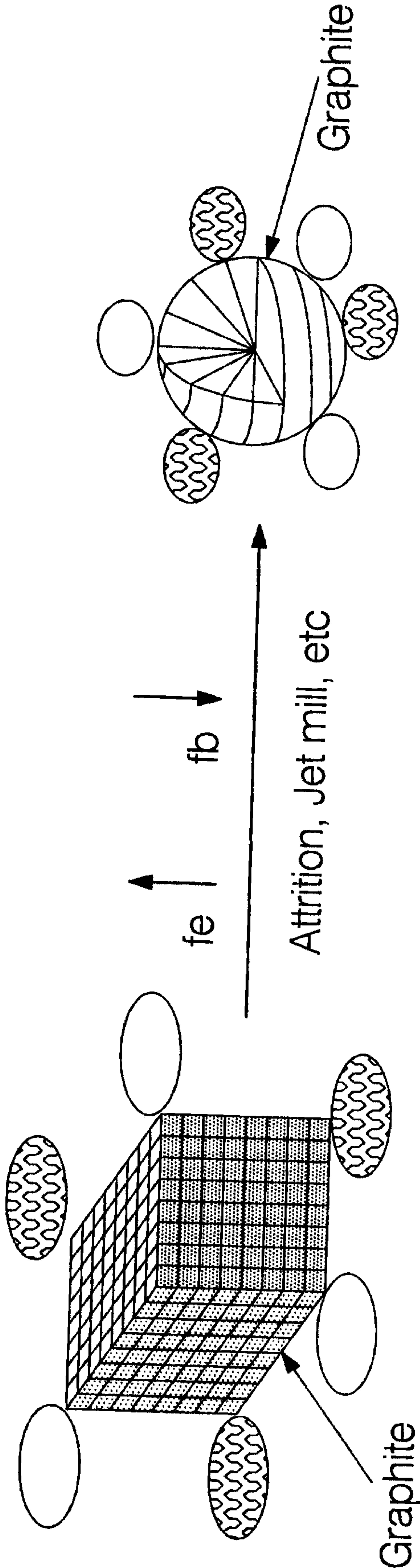
Coating by metals, polymers, carbon



The size of the metal layer or of the
carbon results in a sphericity > 80%

Fe - C

Sphere of graphite obtained in the presence of dissolved species: prismatic structure as precursor

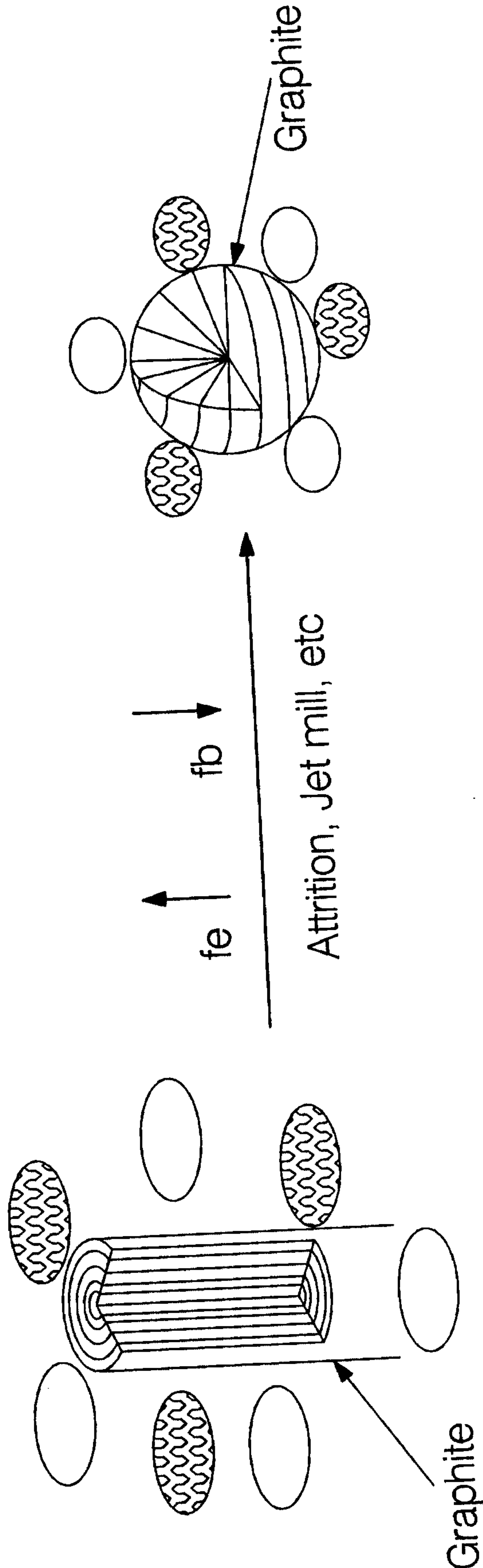


 NaCl

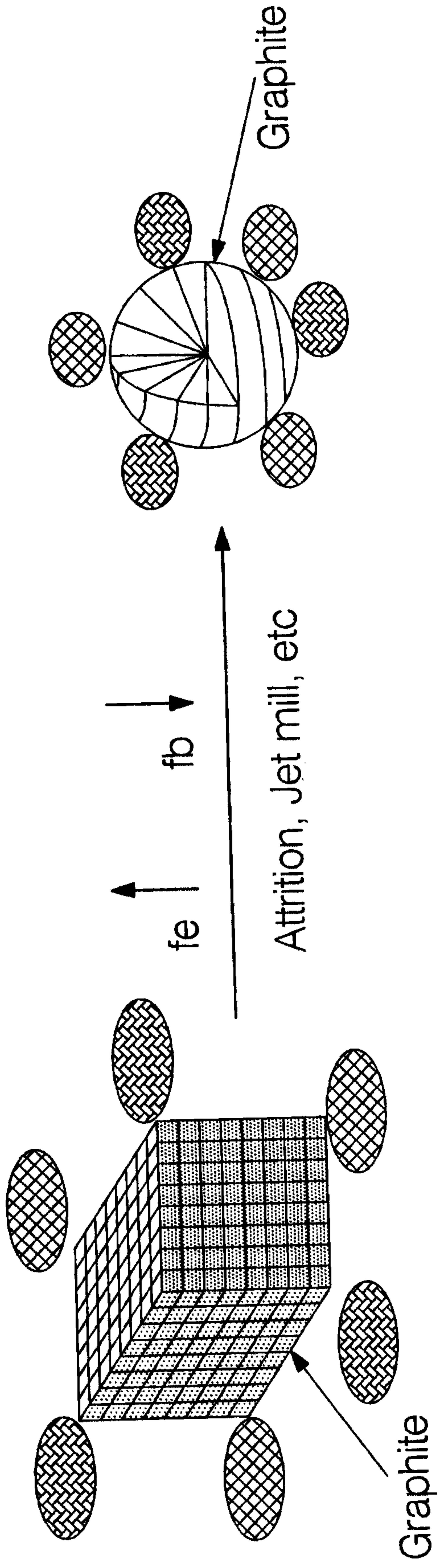
 NH4F

FEF-3

Sphere of graphite obtained in the presence of dissolved species: cylindrical structure as precursor



Sphere of graphite obtained in the presence of non soluble species: prismatic structure as precursor



Sphere of graphite obtained in the presence of non soluble species: cylindrical structure as precursor

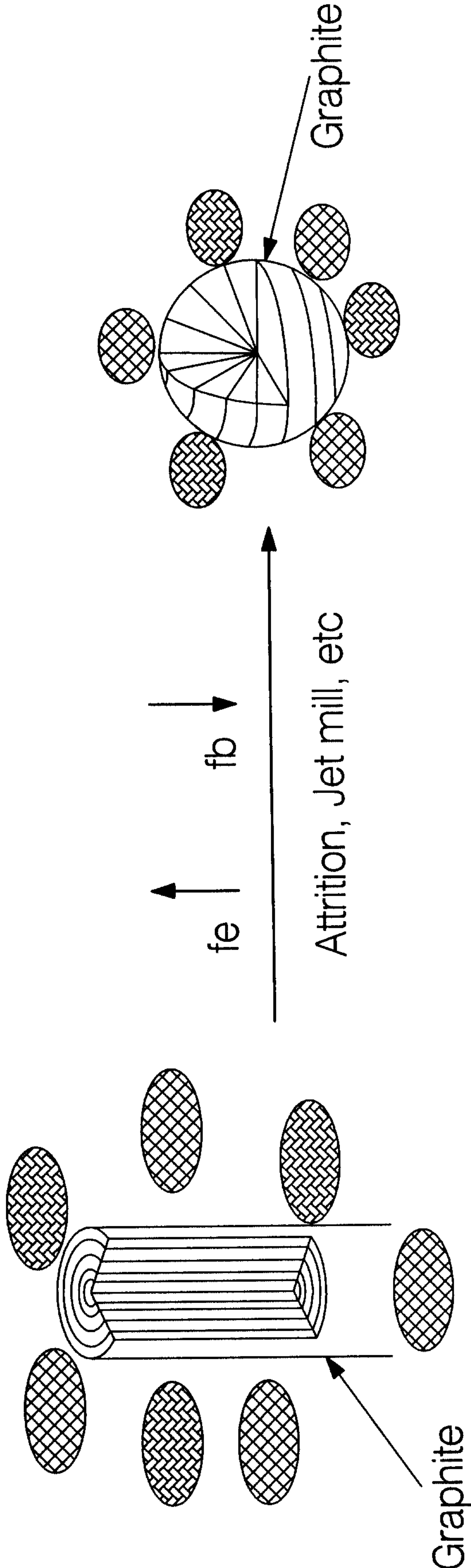


Figure 1

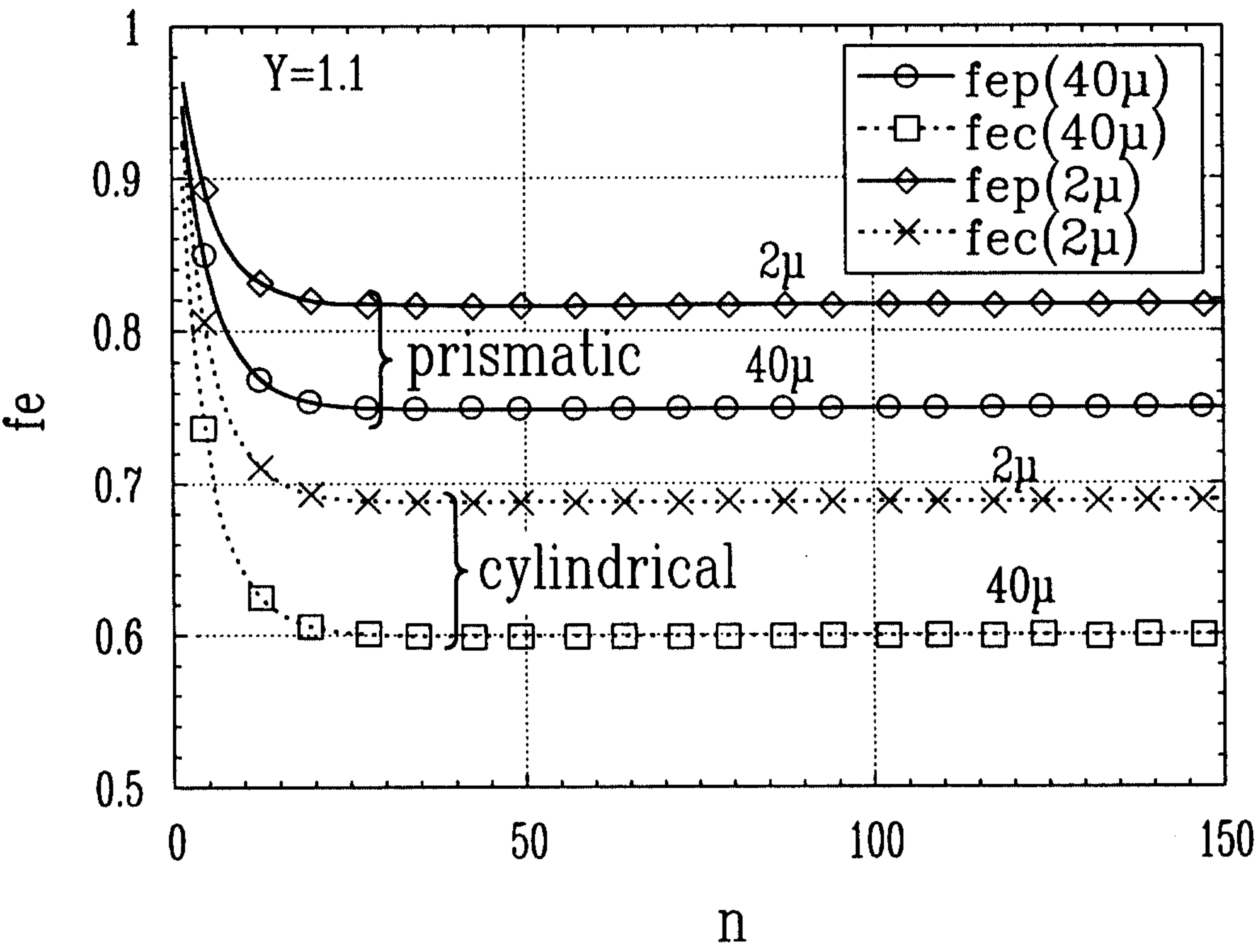


Fig. 7

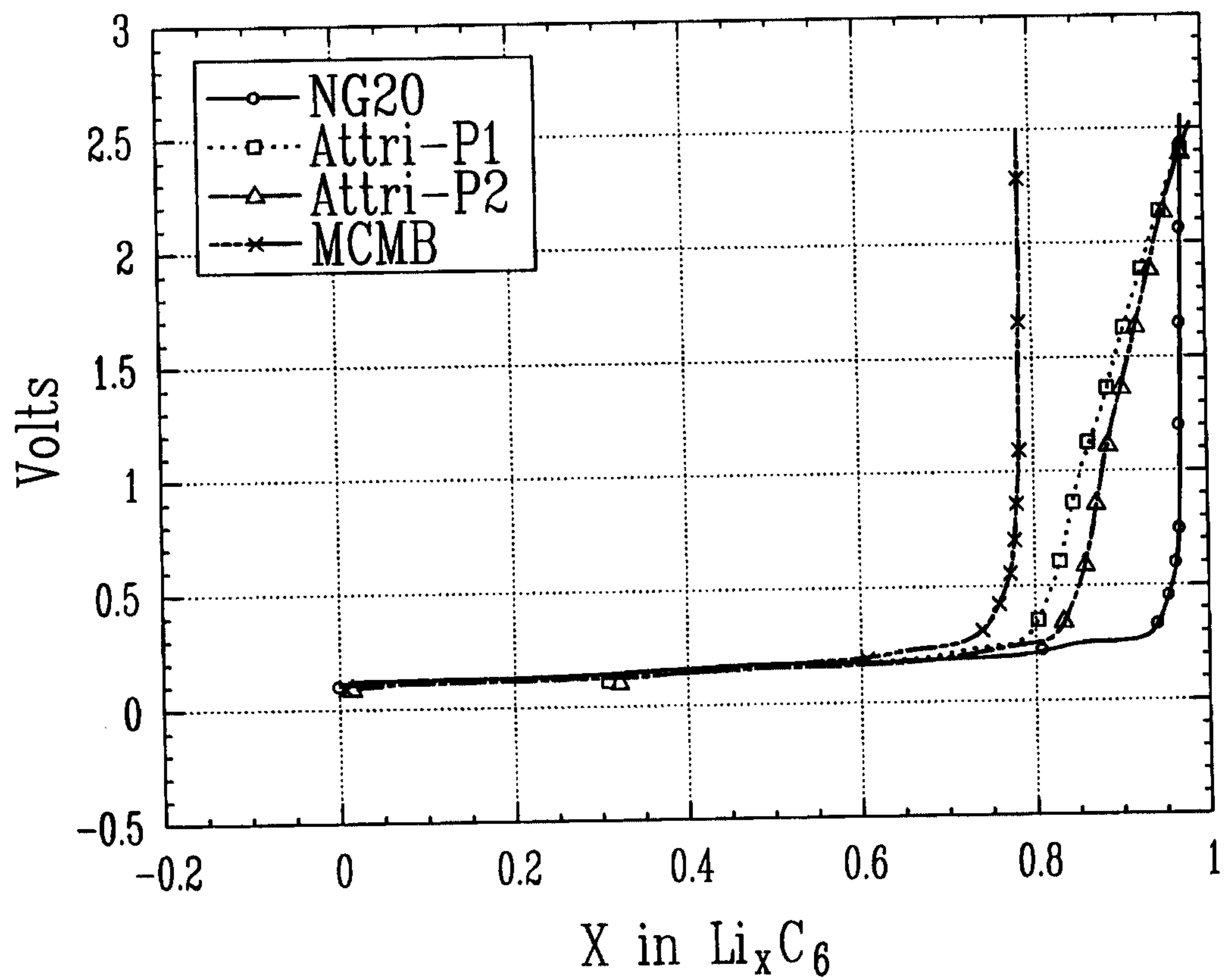


Figure 10

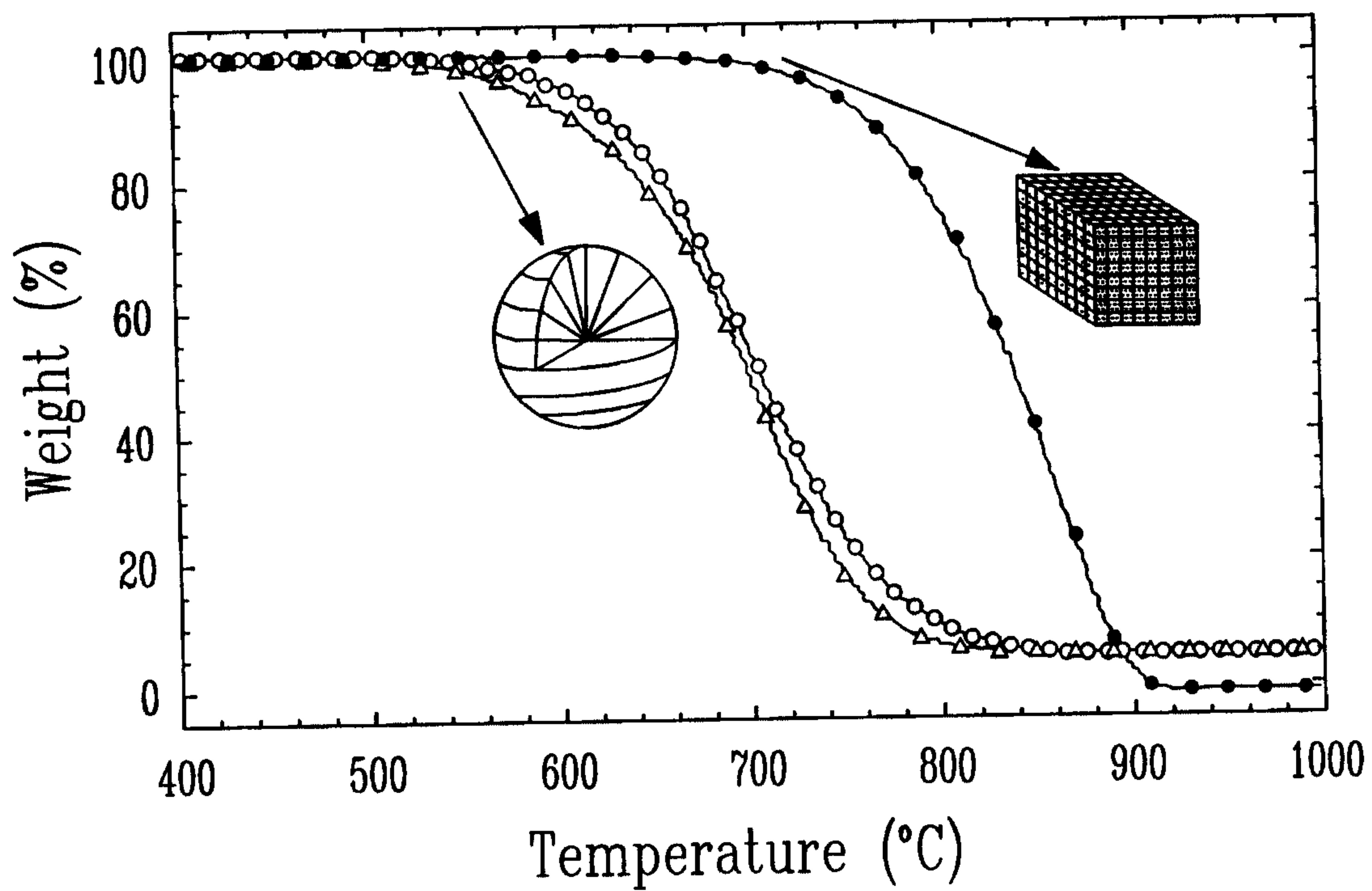


Figure 11