

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 045 211

②1 N° d'enregistrement national : **15 62097**

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 M 4/525 (2017.01), H 01 M 10/0525**

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.12.15.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.06.17 Bulletin 17/24.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR.

⑦2 Inventeur(s) : COLIN JEAN-FRANCOIS, BOURBON
CAROLE et JACQUET QUENTIN.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET LAURENT ET CHARRAS.

⑤4 **MATERIAU DE CATHODE POUR BATTERIES LI-ION.**

⑤7 La présente invention concerne un matériau d'élec-
trode de formule $\text{Li}_{2+x}\text{Ni}_u\text{Ti}_v\text{Nb}_w\text{O}_4$ dans laquelle :

$$0 < x < 0.3,$$

$$u > 0 \text{ et } w > 0,$$

$$x + u + v + w = 2,$$

$$x + 2u + 4v + 5w = 6.$$

La présente invention concerne également la cathode
ayant pour matériau électriquement actif ce matériau,
mais aussi la batterie lithium-ion contenant cette cathode.

FR 3 045 211 - A1



MATERIAU DE CATHODE POUR BATTERIES LI-ION

DOMAINE DE L'INVENTION

5 L'invention concerne un matériau à base de lithium de formule $\text{Li}_{2+x}\text{Ni}_u\text{Ti}_v\text{Nb}_w\text{O}_4$, ainsi que son utilisation en tant que matériau de cathode et son procédé de préparation.

Le domaine d'utilisation de la présente invention concerne le stockage de l'énergie électrique, et plus particulièrement les batteries lithium-ion.

10

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

Les batteries lithium-ion sont particulièrement adaptées aux équipements électroniques portables eu égard à leur densité énergétique et à leur stabilité dans le temps en termes
15 de cycles de charge et de décharge.

Une batterie lithium-ion comprend généralement l'assemblage suivant :

- une électrode positive (cathode) comprenant un matériau à base de lithium,
- un électrolyte à base de sel de lithium
- 20 - une électrode négative (anode), généralement à base de carbone, par exemple en graphite.

Les échanges réversibles d'ions Li^+ entre la cathode et l'anode assurent son fonctionnement. Au niveau de la cathode, les matériaux présentant la plus forte énergie
25 sont les oxydes lamellaires sur-stœchiométriques en lithium. Ils permettent d'atteindre des capacités spécifiques convenables (250mAh/g). Cependant, ils présentent de nombreux inconvénients principalement liés à la participation de l'oxygène dans les processus électrochimiques, parmi lesquels :

- une forte irréversible au premier cycle ;
- 30 - une instabilité structurale ;
- une perte de potentiel en cyclage.

Pour remédier à ces problèmes. Il a été envisagé d'utiliser des matériaux de structures Rock-Salt (de type NaCl) par exemple :

- 35 - le document WO 2009/120156 divulgue le matériau $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ ayant une capacité de 130 mAh/g à C/20 et 60°C entre 3.9V et 1.9V,

- le document CN 104269520 divulgue le matériau $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ ayant un enrobage graphite et une capacité de 200 mAh/g à C/30 entre 5V et 1.5V,
- le document JP 2013-206746 divulgue le matériau $\text{Li}_2\text{NiSi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ avec $0 < x < 1$ dont la capacité est 120 mAh/g à C/20 entre 4V et 2V,
- 5 - le document WO 2014/73700 décrit le matériau $\text{Li}_2\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{TiO}_4$ avec $x > 0$, $y > 0$, dont la capacité est 230 mAh/g à C/100 entre 4.8V et 2V.

Mais, même si les matériaux de type $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ de structure NaCl désordonnée présentent une capacité théorique élevée (290mAh/g), basée sur l'oxydation du Ni^{2+} en Ni^{4+} seulement, ces matériaux présentent une conductivité ionique trop faible, limitant ainsi les performances du matériau.

Le Demandeur a mis au point un nouveau matériau lithié ayant une conductivité ionique supérieure à celle de matériaux de type $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ et une capacité spécifique théorique pouvant atteindre ou dépasser 250 mAh/g.

EXPOSE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un matériau d'électrode de formule $\text{Li}_{2+x}\text{Ni}_u\text{Ti}_v\text{Nb}_w\text{O}_4$ dans laquelle :

$$0 < x < 0.3,$$

$$u > 0 \text{ et } w > 0,$$

$$x + u + v + w = 2,$$

$$x + 2u + 4v + 5w = 6.$$

25

Dans cette formule, u et w sont différents de 0. En revanche, v peut être égal à 0 ; dans ce cas, le titane est intégralement substitué par du nickel et du niobium.

De manière avantageuse, la formule ci-dessus comprend au moins un des paramètres suivants :

- u peut être compris entre 0.9 et 4/3.
- v peut être compris entre 0 et 0.6.
- w peut être compris entre 0.3 et 0.77.

35 Le matériau de formule $\text{Li}_{2+x}\text{Ni}_u\text{Ti}_v\text{Nb}_w\text{O}_4$ est particulièrement adapté pour une utilisation en tant que matériau de cathode, notamment dans une batterie lithium-ion.

De manière générale, ce matériau présente une structure cristalline de type NaCl désordonnée.

5 Une structure de type NaCl correspond à deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (atomes répartis aux 8 sommets d'un cube et au centre de chacune des faces de ce cube). Ces deux sous-réseaux sont décalés de la moitié du côté de la maille.

10 Une structure désordonnée correspond à un cristal dont les atomes sont placés régulièrement dans les sites, mais dont la répartition des atomes est irrégulière.

15 Comme déjà indiqué, le matériau selon l'invention présente une capacité spécifique théorique pouvant atteindre ou dépasser 250 mAh/g sans faire intervenir une activité électrochimique de l'oxygène du réseau grâce au couple $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$. En outre, la substitution du titane par le lithium et par un métal (nickel et/ou niobium) permet d'améliorer ses propriétés de conductivité ionique et donc ses performances.

20 De manière générale, les oxydes lamellaires enrichis en lithium permettent d'obtenir de fortes capacités car une partie de l'oxygène dont ils sont constitués participe à la réaction électrochimique en s'oxydant en charge, comme les métaux, ce qui crée une instabilité structurale. Le matériau selon l'invention permet d'atteindre 250mAh/g sans que l'oxygène de la structure s'oxyde, car le couple $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ fournit suffisamment d'électrons.

25 Le matériau selon l'invention peut être choisi dans le groupe comprenant : $\text{Li}_{2,1}\text{NiTi}_{0,6}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_4$; $\text{Li}_{2,05}\text{NiTi}_{0,8}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_4$; et $\text{Li}_{2,2}\text{NiTi}_{0,2}\text{Nb}_{0,6}\text{O}_4$.

A titre d'exemple de matériau selon l'invention :

- $\text{Li}_{2,2}\text{NiTi}_{0,2}\text{Nb}_{0,6}\text{O}_4$ ($x=0.2$; $u=1$; $v=0.2$; $w=0.6$) présente une capacité théorique, sans intervention de l'oxygène, de 263 mAh/g.
- 30 - $\text{Li}_{2,1}\text{NiTi}_{0,6}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_4$ ($x=0.1$; $u=1$; $v=0.6$; $w=0.3$) présente une capacité théorique, sans intervention de l'oxygène, de 276 mAh/g.

De manière générale, la capacité spécifique massique théorique du matériau selon l'invention peut être comprise entre 240 et 285 mAh/g.

35

Le matériau selon l'invention présente une conductivité ionique supérieure à celle de matériaux conventionnels de type $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$, grâce à l'augmentation du nombre de chemins de percolation pour le lithium. En effet, le lithium étant le seul ion mobile dans la structure, il ne peut diffuser que si l'un des sites voisins est également occupé par un ion lithium. L'augmentation du ratio lithium/métal permet d'augmenter la probabilité d'occurrence de cette configuration et donc de multiplier les chemins de percolation possible.

Le matériau selon l'invention peut se présenter sous la forme de particules ou d'agglomérats de particules.

De manière avantageuse, il est formé d'agglomérats de 1 à 5 μm constitués de particules. Les particules sont préférentiellement sphériques. Leur diamètre moyen est avantageusement compris entre 30 et 100 nm.

La présente invention concerne également le procédé de fabrication du matériau de formule $\text{Li}_{2+x}\text{Ni}_u\text{Ti}_v\text{Nb}_w\text{O}_4$.

Il peut notamment s'agir d'une synthèse par voie solide, ou sol-gel, ou hydrothermale, ou fondue (sels fondus). De manière avantageuse, il est réalisé par voie sels fondus.

Ces techniques de synthèse font partie des connaissances générales de l'homme du métier et ne nécessitent pas de conditions particulières.

A titre d'exemple, la synthèse peut être réalisée par voie sels fondus à partir de précurseurs de lithium, nickel, titane et niobium dans un mélange de sels NaCl/KCl .

Les précurseurs utilisés dans ce cas peuvent notamment être Li_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 et Nb_2O_5 .

La présente invention concerne également une cathode dans laquelle le matériau électriquement actif est le matériau, décrit ci-dessus, de formule $\text{Li}_{2+x}\text{Ni}_u\text{Ti}_v\text{Nb}_w\text{O}_4$.

La présente invention concerne également une batterie (ou accumulateur) lithium-ion comprenant cette cathode.

Cette batterie lithium-ion comprend notamment l'assemblage d'une cathode selon l'invention, d'un électrolyte à base de sel de lithium et d'une anode, généralement à base de carbone (graphite par exemple).

- 5 L'homme du métier saura préparer cette batterie en faisant appel à ses connaissances générales pour mettre en œuvre les techniques conventionnelles, notamment par dépôt d'une encre comprenant le matériau $\text{Li}_{2+x}\text{Ni}_u\text{Ti}_v\text{Nb}_w\text{O}_4$.

10 L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des figures et exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

DESCRIPTION DES FIGURES

15 La figure 1 illustre les diffractogrammes des composés $\text{Li}_{2+x}\text{NiTi}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_4$, avec $x=0.05, 0.10, 0.20$.

La figure 2 correspond à un agrandissement des diffractogrammes des composés $\text{Li}_{2+x}\text{NiTi}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_4$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) entre 30 et 50 °C.

La figure 3 illustre la capacité en charge et en décharge du matériau $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ en fonction du nombre de cycles.

20 La figure 4 illustre la capacité en charge et en décharge du matériau $\text{Li}_{2,1}\text{NiTi}_{0,6}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_4$ en fonction du nombre de cycles.

La figure 5 illustre la tension du matériau $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ en fonction de la capacité spécifique.

25 La figure 6 illustre la tension du matériau $\text{Li}_{2,1}\text{NiTi}_{0,6}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_4$ en fonction de la capacité spécifique.

La figure 7 illustre le potentiel en fonction de la capacité en charge des matériaux $\text{Li}_{2+x}\text{NiTi}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_4$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$).

La figure 8 représente une image obtenue par microscope électronique à balayage du matériau $\text{Li}_{2,1}\text{NiTi}_{0,6}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_4$.

30

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Synthèse

35 Les matériaux $\text{Li}_{2+x}\text{NiTi}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_4$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) ont été synthétisés en voie sel fondus selon le protocole suivant, sous air.

Les précurseurs Li_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 et Nb_2O_5 sont ajoutés en proportions stœchiométriques à un mélange eutectique NaCl/KCl (4eq mol).

5 Après mélange, l'ensemble est porté à 350°C pendant 2 heures, puis à 670°C pendant 3 heures.

Après refroidissement le matériau est lavé à l'eau distillée pour éliminer le mélange de sels, puis séché à 80°C sous air.

10 Les diffractogrammes des figures 1 et 2 montrent les différentes phases substituées au Nb, montrant une évolution linéaire des paramètres de maille, ce qui indique que la substitution aboutit à une solution solide.

Tests électrochimiques

15

a) Préparation de l'électrode positive

Le matériau actif de formule $\text{Li}_{2+x}\text{NiTi}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_4$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) est mélangé à 80% en masse avec du noir de carbone (carbone Super P, 10%) et un liant PVDF (polyfluorure de vinylidène 10%) dissous dans de la N-méthyl-2-pyrrolidone.

20

Ce mélange est ensuite enduit sur une feuille d'aluminium (100 micromètres), puis séché à 60°C .

25 b) Montage de l'accumulateur

L'électrode ainsi réalisée est introduite dans une cellule type « pile bouton » au format 2032. L'électrode négative est constituée de lithium métallique.

30 Deux types de séparateurs sont utilisés : un film de polypropylène (Celgard[®] 2400) et un film en polyoléfine (Viledon[®]).

L'électrolyte utilisé est un composé de carbonate d'éthylène, de carbonate de propylène, de carbonate de diméthyle et d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) (Electrolyte LP100).

35

c) Cyclage galvanostatique

A température ambiante, un courant est imposé au système afin d'obtenir un régime de C/50, c'est-à-dire l'extraction/insertion d'un ion lithium en 50 heures.

5

d) Résultats

Les figures 3 et 4 montrent que la substitution du titane par le lithium et le niobium aboutit à une capacité plus importante (80mAh/g vs. 91mAh/g) et plus stable lors du cyclage à C/50 entre 4.8V et 2V (figures 5 et 6).

10

Cette amélioration est attribuée à une meilleure conductivité ionique du matériau car la polarisation diminue avec la substitution.

La figure 7 correspond au potentiel en fonction de la capacité en charge. Elle met en évidence l'importance de la substitution d'atomes de titane par des atomes de lithium et de niobium. Plus le taux de substitution est important plus la capacité atteignable en première charge est importante. Pour le taux de substitution le plus élevé ($x=0.2$), 87% de la capacité théorique sont atteints à température ambiante et 95% à 55°C.

15

La figure 8 correspond à une image obtenue par microscope électronique à balayage du matériau $\text{Li}_{2,1}\text{NiTi}_{0,6}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_4$. Elle illustre la présence d'agglomérats de particules globalement sphériques.

20

REVENDEICATIONS

1. Matériau d'électrode de formule $\text{Li}_{2+x}\text{Ni}_u\text{Ti}_v\text{Nb}_w\text{O}_4$ dans laquelle :
5 $0 < x < 0.3$,
 $u > 0$ et $w > 0$,
 $x + u + v + w = 2$,
 $x + 2u + 4v + 5w = 6$.
2. Matériau d'électrode selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que u est
10 compris entre 0.9 et 4/3.
3. Matériau d'électrode selon la revendication 1 ou 2, *caractérisé* en ce que v est
compris entre 0 et 0.6.
- 15 4. Matériau d'électrode selon l'une des revendications 1 à 3, *caractérisé* en ce que
 w est compris entre 0.3 et 0.77.
5. Matériau d'électrode selon l'une des revendications 1 à 4, *caractérisé* en ce qu'il
20 présente une structure cristalline de type NaCl désordonnée.
6. Matériau d'électrode selon l'une des revendications 1 à 5, *caractérisé* en ce qu'il
est choisi dans le groupe comprenant : $\text{Li}_{2.1}\text{NiTi}_{0.6}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_4$;
 $\text{Li}_{2.05}\text{NiTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_4$; et $\text{Li}_{2.2}\text{NiTi}_{0.2}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_4$.
- 25 7. Matériau d'électrode selon l'une des revendications 1 à 6, *caractérisé* en ce qu'il
est formé d'agglomérats de 1 à 5 μm constitués de particules dont le diamètre
moyen est compris entre 30 et 100 nm.
8. Cathode ayant pour matériau électriquement actif le matériau objet de l'une
30 des revendications 1 à 7.
9. Batterie lithium-ion contenant la cathode objet de la revendication 8.
10. Procédé de préparation du matériau objet de l'une des revendications 1 à 7,
35 *caractérisé* en ce qu'il est réalisé par voie sels fondus.

1/4

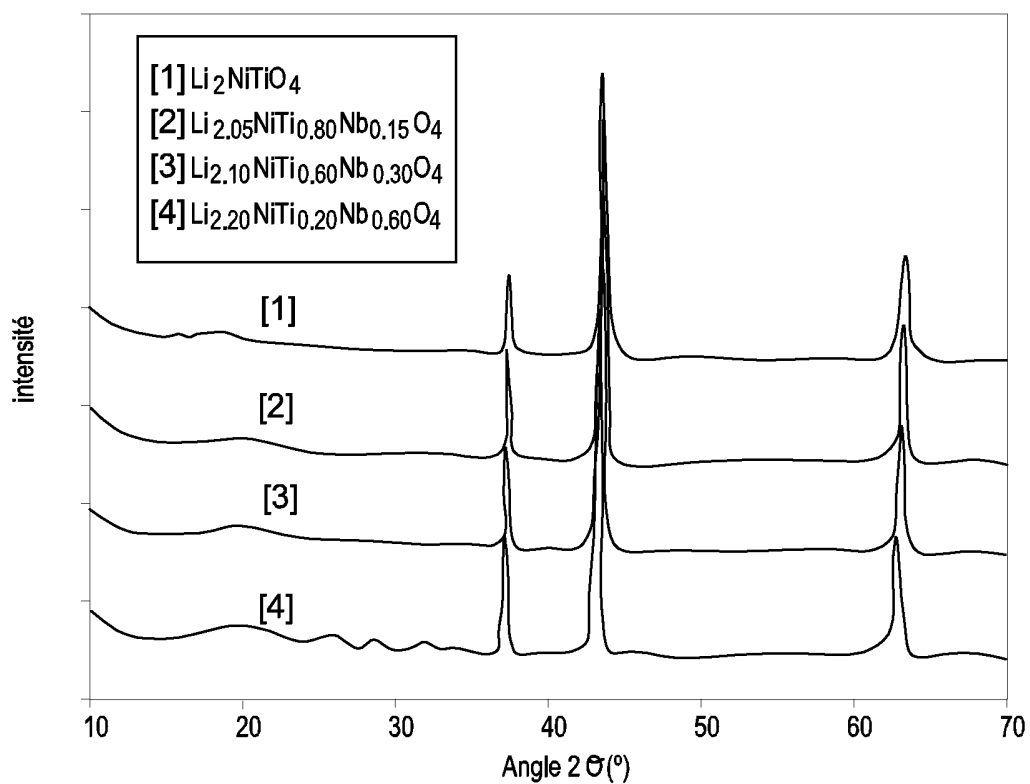


Fig. 1

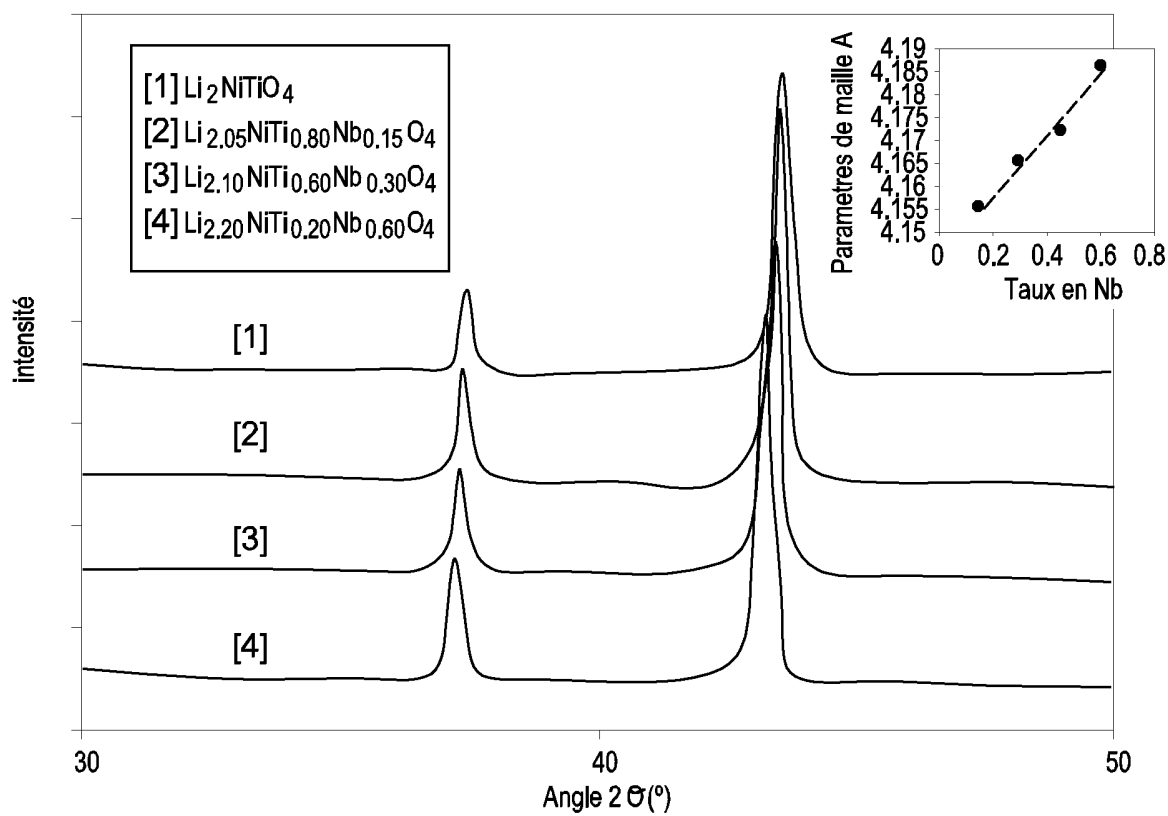


Fig. 2

2 / 4

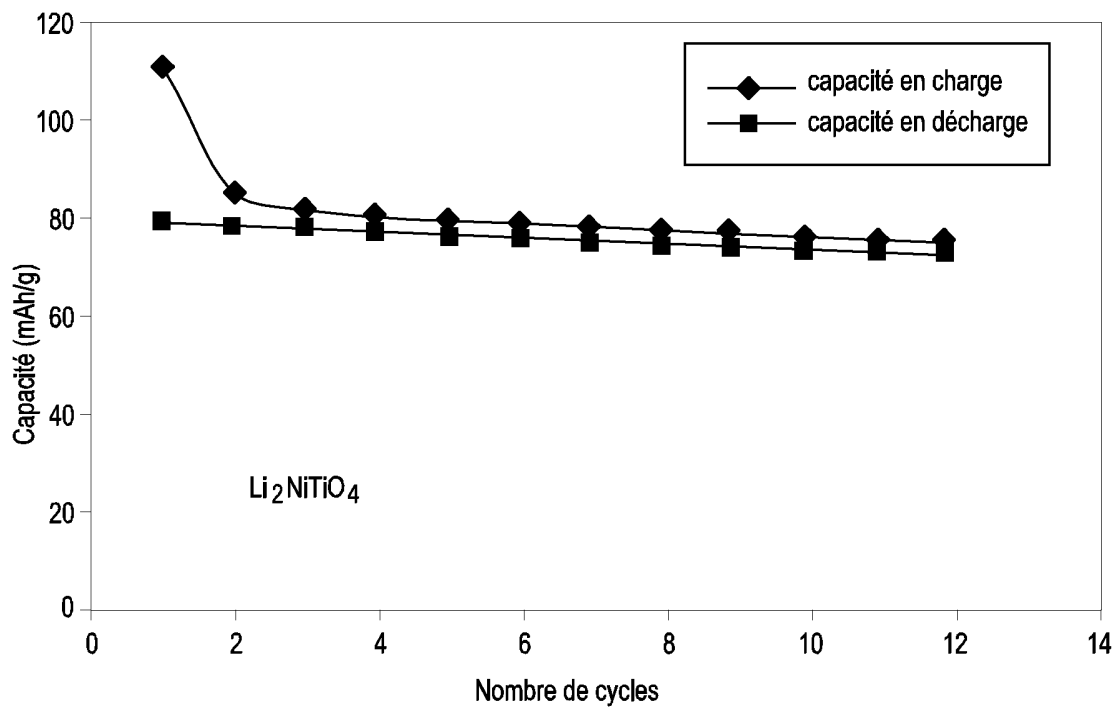


Fig. 3

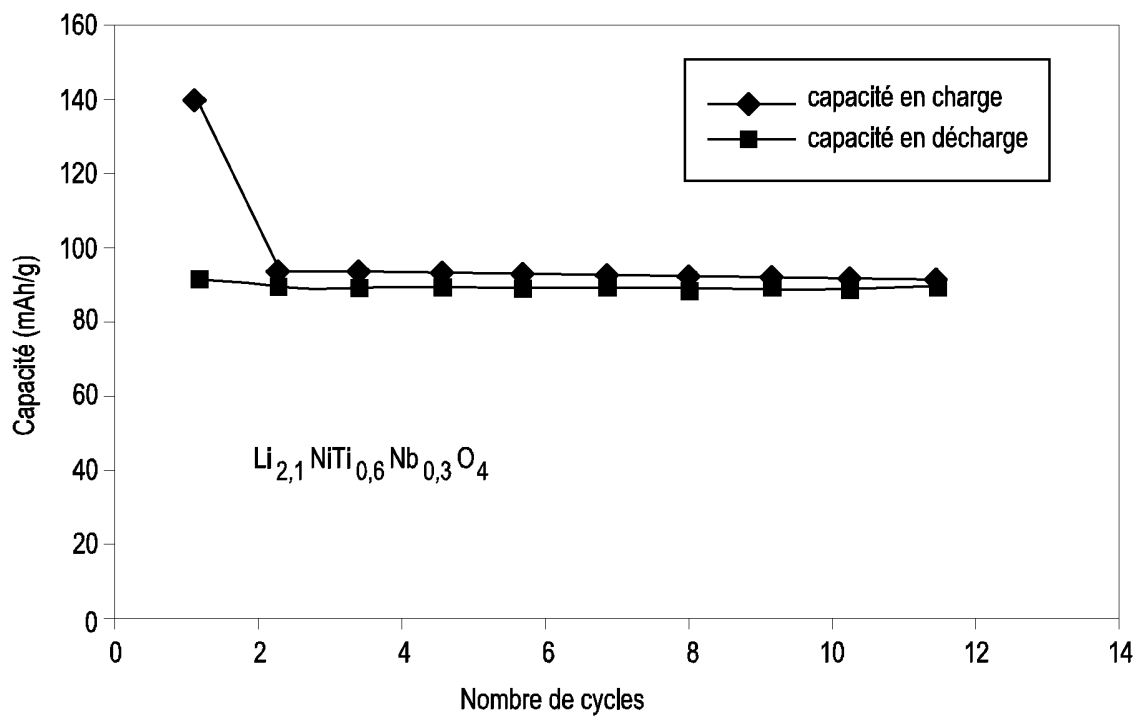
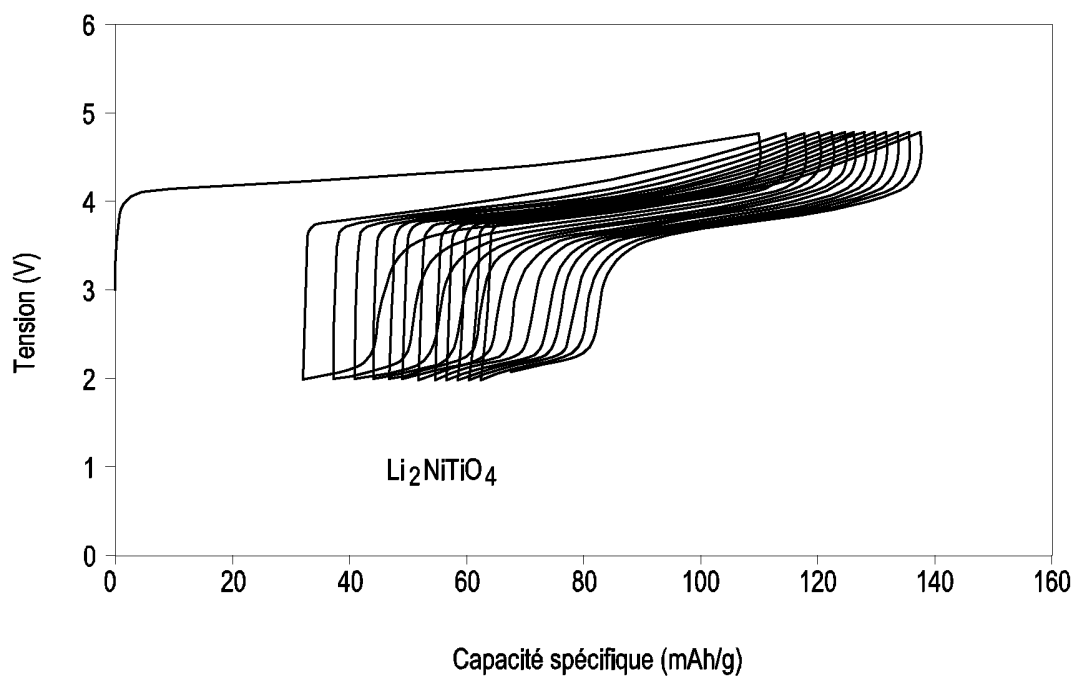
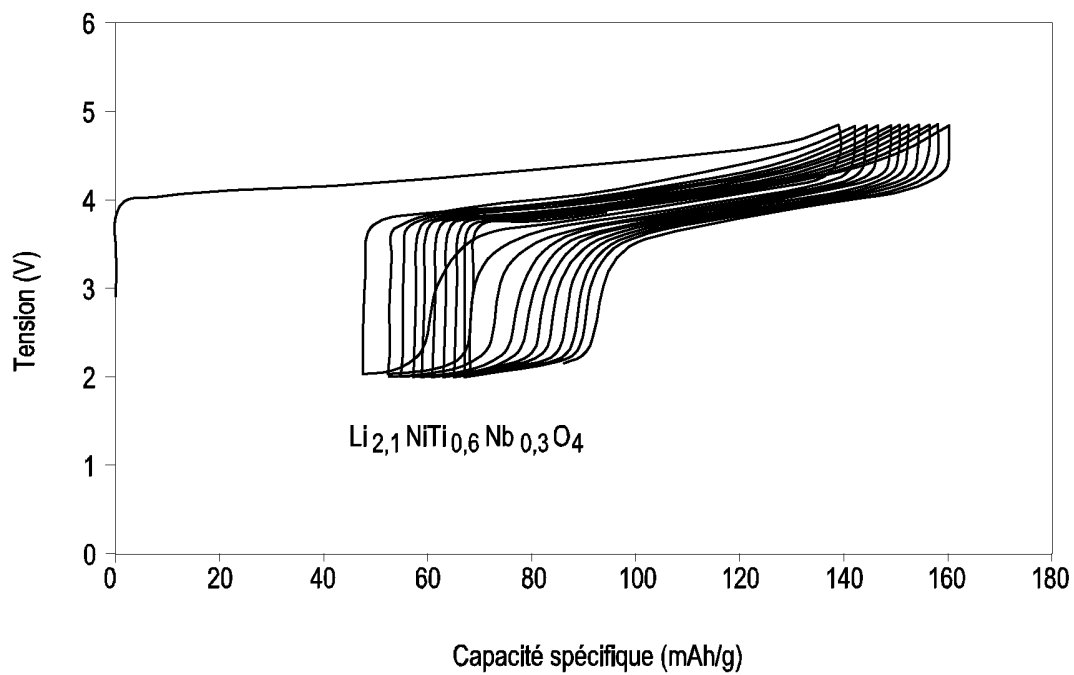
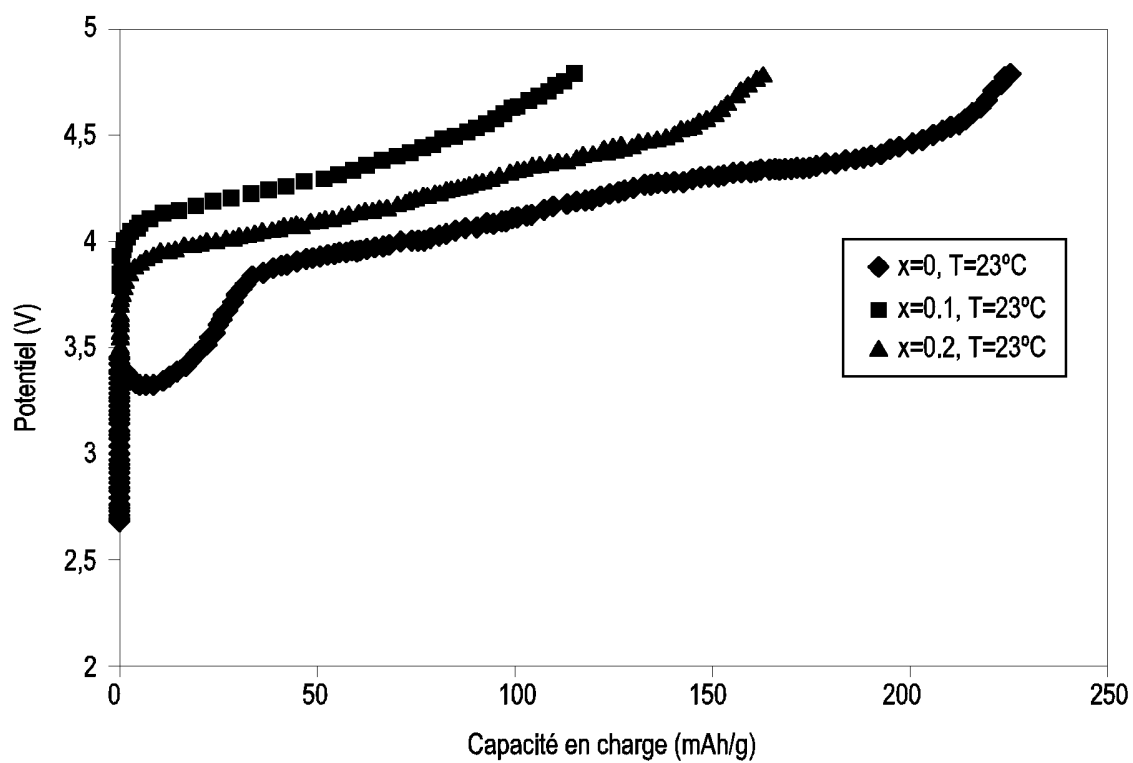
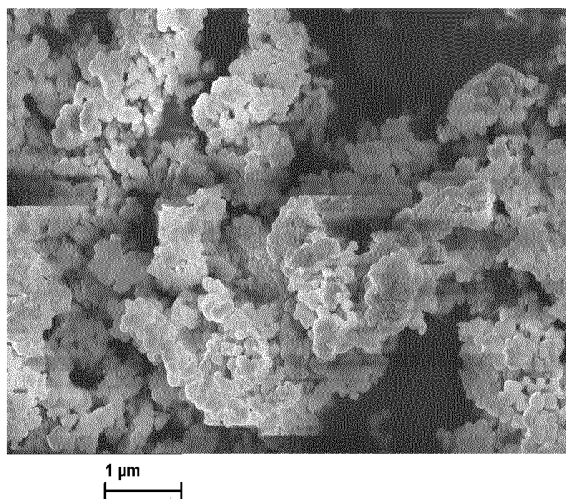


Fig. 4

3 / 4

**Fig. 5****Fig. 6**

4 / 4

**Fig. 7****Fig. 8**

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 818060
FR 1562097

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 2014/113795 A1 (KINESTRAL TECHNOLOGIES INC [US]) 24 juillet 2014 (2014-07-24) * page 63; exemple 46; tableau 7 * * page 65; exemple 130; tableau 10 * -----	1-10	H01M4/525 H01M10/0525 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C01G H01M
Y	WO 2014/113796 A1 (KINESTRAL TECHNOLOGIES INC [US]) 24 juillet 2014 (2014-07-24) * page 67; tableau 6 * * page 68; exemple 59; tableau 7 * -----	1-10	
Y	TIAN B ET AL: "Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 55, no. 19, 30 juillet 2010 (2010-07-30), pages 5453-5458, XP027474713, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2010.04.068 [extrait le 2010-04-24] * Li4Ti4.95Nb0.05012; page 5453, colonne 2, alinéa 2 * -----	1-10	
Y	TING-FENG YI ET AL: "Structure and Electrochemical Performance of Niobium-Substituted Spinel Lithium Titanium Oxide Synthesized by Solid-State Method", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 158, no. 3, 10 janvier 2011 (2011-01-10), pages A266-A274, XP055264217, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.3533391 * Li4Ti4.95Nb0.05012, Li4Ti4.9Nb0.1012, Li4Ti4.85Nb0.15012; page A271, colonne 1, alinéa 1; figure 9 * -----	1-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 avril 2016		Timmermans, Michel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1562097 FA 818060**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12-04-2016

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014113795 A1	24-07-2014	TW 201439371 A	16-10-2014
		US 2014205746 A1	24-07-2014
		US 2014205748 A1	24-07-2014
		WO 2014113795 A1	24-07-2014

WO 2014113796 A1	24-07-2014	CN 105324706 A	10-02-2016
		EP 2946246 A1	25-11-2015
		JP 2016509689 A	31-03-2016
		US 2014204445 A1	24-07-2014
		US 2014204447 A1	24-07-2014
		WO 2014113796 A1	24-07-2014
