

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 10.04.91.

③① Priorité : 12.04.90 ZA 902838; 23.05.90 ZA 903996.

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : 18.10.91 Bulletin 91/42.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : TECHNOLOGY FINANCE CORPORATION (PROPRIETARY) LIMITED — ZA.

⑦② Inventeur(s) : Thackeray Michael Makepeace et Gummow Rosalind June.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Cabinet André Bouju.

⑤④ Composés d'oxyde de lithium et de métal de transition et leur procédé de préparation.

⑤⑦ L'invention fournit un oxyde de lithium et de métal de transition sensiblement disposé en couches, et un procédé pour le préparer. Il comprend des cations lithium, des cations de métal de transition T et des anions oxygène, les cations de métal de transition T ayant une valence moyenne de +3 à +4. Ses anions O sont disposés en couches dans une disposition pratiquement cubique - fortement tassés, ses cations Li étant disposés en couches et ses cations T occupant des sites octaédriques et étant disposés en couches.

Chacune des couches de cations Li est prise en sandwich entre deux couches d'anions O et chacune des couches d'anions O est prise en sandwich entre une desdites couches de cations Li et une couche des cations T. 75%-99,8% des cations T du composé sont situés dans les couches de cations T et le reste des cations T est situé dans les couches de cations Li, les cations T étant choisis parmi des cations Co et des mélanges de cations Co et Ni.

Utilisation pour réaliser des électrodes pour des cellules électrochimiques.

FR 2 660 918 - A1



5

10

La présente invention concerne un composé d'oxyde de lithium et de métal de transition sensiblement disposé en couches, et un procédé pour le préparer.

15

Conformément à l'invention, il est fourni un composé d'oxyde de métal de transition et de lithium sensiblement disposé en couches, comprenant des cations lithium, des cations de métal de transition T et des anions oxygène, les cations de métal de transition T ayant une valence moyenne de +3 à +4, le composé ayant ses anions O disposés en couches dans une disposition sensiblement cubique, fortement tassée, ses cations Li étant disposés en couches et ses cations T occupant des sites octaédriques et étant disposés en couches, chacune des couches des cations Li étant prise en sandwich entre deux couches des anions O et chacune de ces couches d'anions O étant prise en sandwich entre une de ses couches de cations Li et une couche des cations T, 75 à 99,8 % des cations T de la composition étant situés dans les couches de cations T, et le reste des cations T étant situé dans les couches de cations Li, les cations T étant choisis parmi des cations Co et des mélanges de cations Co et Ni.

20

25

30

De préférence 90 à 97 % des cations T sont situés dans les couches des cations T. La valence moyenne des cations T peut être entre +3 et +3,5.

35

Les cations de métal de transition T peuvent comprendre un mélange à partie inégale de cations Co et de cations Ni dans lequel les cations Ni représentent une proportion mineure du mélange, non supérieure à 25 % de ces cations de métal de transition T dans le

mélange. La proportion mineure de cations Ni dans le mélange est de préférence non supérieure à 10 % des cations de métal de transition T dans le mélange.

5 Le composé peut comprendre, en plus de ces cations de métal de transition T, une proportion mineure de cations de métal de transition servant de dopant, les cations dopants étant choisis parmi les cations Mn, V, Fe, Cr et des mélanges de ceux-ci, les cations dopants étant dispersés parmi les cations T dans ces couches de cations T et de cations Li, et représentant 0,5-25 % des cations  
10 totaux de métal de transition dans la composition.

L'expression "sensiblement disposé en couches" couvre ici des structures du type spinelle. A cet égard, il est à noter que les composés ayant une structure du type spinelle idéale peuvent être représentées par la formule générale  $A(B_2)O_4$  dans laquelle les atomes  
15 O sont disposés dans une disposition cubique fortement tassée qui peut cependant être un peu déformée par rapport à la disposition de tassement idéale pour former une rangée d'anions chargés négativement comprenant des tétraèdres et des octaèdres accolés par une face et accolés par une arête.

20 Dans un composé disposé en couches idéale répondant à la formule  $ABO_2$ , les atomes A sont des cations des sites octaédriques et les atomes B sont également des cations des sites octaédriques, de telle sorte que les cations A et les cations B occupent des sites octaédriques en couches alternées entre les plans des anions oxygène  
25 fortement tassés.

Dans une structure du type en couches  $ABO_2$ , l'origine de la maille élémentaire est au centre de symétrie (3m), les anions oxygène fortement tassés étant situés aux positions 6c du groupe spatial rhomboédrique prototype  $R\bar{3}m$ . Chacune de ces mailles élémentaires  
30 comprend 12 interstices tétraédriques situés dans deux positions 6c cristallographiquement indépendantes ; et cette maille comprend également six interstices octaédriques situés dans deux positions cristallographiquement non équivalentes 3a et 3c.

Dans une structure en couches  $ABO_2$  idéale, les cations Li sont  
35 situés sur les sites octaédriques 3a et les cations T sur les sites

octaédrique 3b. Il existe ainsi douze sites tétraédriques libres dans la maille élémentaire rhomboédrique.

Cependant, dans les compositions de lithium et d'oxyde de métal de transition de la présente invention, dans lesquels les cations A sont des cations Li et les cations B sont des cations de métal de transition, les cations sont réarrangés dans une disposition dans laquelle certains des cations B occupent des sites octaédriques normalement occupés par les cations A et certains des cations A peuvent occuper des sites octaédriques normalement occupés par des cations B. En outre, il est possible qu'une certaine proportion des cations A et/ou des cations B occupe une certaine proportion des sites tétraédriques interstitiels de la structure, en particulier au cours de l'insertion électrochimique de cations Li dans la structure ou de l'extraction électrochimique de cations Li de la structure. A cet égard, il est à noter que les composés de la présente invention peuvent avoir une structure sensiblement disposée en couches qui s'écarte de la structure du type disposé en couches idéal  $ABO_2$  discuté ci-dessus, et d'une structure du type spinelle idéale répondant à la formule idéalisée  $A(B_2)O_4$ , en ce que sa disposition en couches peut être considérée comme intermédiaire entre cette disposition en couches idéale et la quasi-disposition en couches réalisée par une structure du type spinelle, c'est-à-dire une structure disposée en couches du type défectueux.

Dans la structure du type spinelle idéale  $A(B_2)O_4$ , les atomes A sont les cations des sites tétraédriques et les atomes B sont les cations des sites octaédriques, de telle sorte que les cations A et les cations B occupent des sites tétraédriques et des sites octaédriques respectivement.

Dans la structure du type spinelle idéale, l'origine de la maille élémentaire est au centre de symétrie (3m), avec les anions oxygène fortement tassés situés aux positions 32e du groupe spatial spinelle prototype  $Fd3m$ . Chacune de ces mailles élémentaires comprend soixante quatre interstices tétraédriques situés dans trois positions cristallographiquement non équivalentes, à savoir les positions 8a, 8b et 48f, et cette maille comprend également 32

interstices octaédriques situés dans deux positions cristallographiquement non équivalentes 16c et 16d.

5 Dans un spinelle  $A(B_2)O_4$ , les cations A résident dans les sites tétraédriques 8a et les cations B dans les sites octaédriques 16d. Il existe ainsi cinquante six sites tétraédriques et seize sites octaédriques vides dans la maille élémentaire cubique. Cette disposition des cations A et des cations B dans la maille élémentaire est connue sous le nom de structure de spinelle normale.

10 Il est cependant possible, dans une structure du type spinelle, que les cations soient réarrangés dans une disposition dans laquelle certains des cations B occupent des sites tétraédriques normalement occupés par des cations A et que certains des cations A occupent des sites octaédriques normalement occupés par des cations B. Si la fraction des cations B occupant des sites tétraédriques est désignée par  $\lambda$ , la valeur de  $\lambda$  est alors 0 dans la structure du spinelle. Si la valeur de  $\lambda$  est de 0,5, la structure du spinelle est connue sous le nom de structure "de spinelle inverse", laquelle peut être représentée par la formule générale  $B(AB)O_4$ . Des valeurs intermédiaires de  $\lambda$  sont communes dans les composés ayant des structures de spinelles, et  $\lambda$  n'est pas nécessairement constant pour un composé particulier, mais peut dans certains cas être modifié par traitement thermique dans des conditions appropriées.

25 Aux fins de la présente description, l'expression "structure du type spinelle" comprend également, en plus des structures de spinelle normales, des structures de spinelle inverses et des structures intermédiaires dans lesquelles  $0 < \lambda < 0,5$ .

30 Dans la structure  $ABO_2$  du type en couches idéal, le rapport entre le nombre de cations B dans les sites octaédriques dans des couches de cations alternées est de 1:0 (comme le rapport entre les nombres de cations A dans les sites octaédriques dans des couches de cations alternées) ; tandis que dans une structure du type spinelle idéale  $A(B_2)O_4$ , le rapport entre les nombres de cations B dans des sites octaédriques dans des couches de cations alternées est de 1:0,33. Dans la structure des composés d'oxyde de lithium et de métal de transition de la présente invention, dans lesquels les cations A

35

sont des cations Li et les cations B sont des cations de métaux de transition, c'est-à-dire des cations Co et des mélanges de cations Co et Ni, en même temps que des cations de dopants tels que Mn, V, Fe et/ou Cr, le rapport entre les nombres de cations B dans les sites octaédriques dans les couches de cations alternées, possède ainsi  
5 une valeur comprise entre 1:0 et 1:0,33, généralement entre 1:0,03 et 1:0,25.

En outre, les composés de la présente invention n'ont pas besoin d'être des compositions stoechiométriques. Ainsi, les composés  
10 peuvent avoir des structures du type en couches défectueuses ou des structures du type spinelle défectueuses, dans lesquelles les proportions de cations A et/ou B s'écartent de celles dans les structures en couches idéales ou dans les structures de spinelle idéales, de telle sorte que les défauts sont présents sur les sites  
15 tétraédriques et/ou octaédriques de la structure, comme c'est le cas par exemple pour certains composés ayant des structures du type en couches riches en oxygène.

En conséquence, l'expression "structure du type spinelle" couvre ici des structures du type spinelle défectueuses.

20 Les composés d'oxyde de lithium et de métal de transition de la présente invention peuvent se préparer par une réaction à l'état solide par laquelle un sel, hydroxyde ou oxyde approprié de lithium est mis à réagir à température élevée avec un sel, hydroxyde ou oxyde de ce métal de transition T en atmosphère oxydante contenant de  
25 l'oxygène.

Par conséquent, conformément à un autre aspect de l'invention, il est fourni un procédé de préparation d'un composé d'oxyde de lithium et de métal de transition en couches tel que décrit ci-dessus, lequel procédé comprend les étapes consistant à :

30 mélanger intimement l'un avec l'autre, sous une forme finement divisée, un constituant lithium approprié comprenant au moins un composé du lithium choisi parmi les sels, oxydes ou hydroxydes du lithium, et un constituant de métal de transition approprié comprenant au moins un composé d'un métal de transition T choisi  
35 parmi les sels, oxydes ou hydroxydes de Co et de mélange de Co et Ni,

pour former un mélange de départ, et

chauffer le mélange de départ à une température et pendant un temps suffisant pour former la composition d'oxyde de lithium et de métal de transition décrite ci-dessus, au moins une partie du chauffage s'effectuant dans une atmosphère oxydante contenant de l'oxygène appropriée et les proportions de ce constituant lithium et de ce constituant de métal de transition qui sont mélangées l'une avec l'autre étant choisies de telle sorte que dans la composition d'oxyde de lithium et de métal de transition préparée, les cations de métal de transition aient une valence de +3 à +4.

Le mélange peut s'effectuer par broyage, et après le mélange, les constituants solides du mélange ont de préférence tous une taille de particules d'au plus 250  $\mu\text{m}$ , mieux encore d'au plus 50  $\mu\text{m}$ .

On peut aussi effectuer le mélange en mélangeant une solution du constituant lithium avec une solution du constituant de métal de transition, dans un solvant approprié tel que l'eau, après quoi on fait recristalliser le mélange. On peut encore préparer le mélange en formant une bouillie du constituant lithium et du constituant métal de transition dans un liquide approprié tel que l'eau, bouillie que l'on peut sécher à l'état de mélange de ces constituants.

Le chauffage peut s'effectuer à une température de 200 à 600°C, de préférence de 300 à 500°C, par exemple à 400°C, pendant une durée de 12 à 168 heures, de préférence de 15 à 30 heures, par exemple de 24 heures, l'atmosphère oxydante étant choisie parmi l'oxygène, l'air, et des mélanges de ceux-ci. Dans un mode de réalisation particulier, le chauffage s'effectue initialement sous vide à une température de 400 à 500°C pendant 40 à 60 %, par exemple 50 % du temps de chauffage pour transformer les constituants lithium et métal de transition en les oxydes, à moins que l'on utilise initialement les oxydes, puis dans cette atmosphère oxydante, par exemple à 200-300°C, pendant le reste du temps de chauffage, pour former l'oxyde de métaux mélangés de l'invention.

Le constituant lithium et le constituant métal de transition peuvent comprendre des composés choisis parmi des carbonates, nitrates, hydroxydes et des mélanges de ceux-ci. En général, des sels

appropriés du lithium et du métal de transition T sont ceux, comme les carbonates et les nitrates, qui, lorsqu'ils sont chauffés les uns avec les autres pendant au moins 4 heures à 450°C sous vide, se convertissent en un oxyde mixte de Li et T. Ces composés, s'ils sont  
5 chauffés eux-mêmes dans l'air pendant 4 heures au-dessus de 350°C, se transforment en oxydes de Li ou T, suivant le cas.

Le procédé peut comprendre le dopage du mélange de départ avec un constituant dopant comprenant au moins un composé d'un métal de transition choisi parmi Mn, V, Fe, Cr et des mélanges de ceux-ci ; et  
10 le dopage peut consister à introduire, dans le mélange de départ, des cations de métal de transition dopants représentant jusqu'à 5 à 30 % des cations de métal de transition totaux dans le mélange de départ, chacun des composés dopants étant typiquement choisi parmi les carbonates, les nitrates, les hydroxydes et des mélanges de ceux,  
15 bien que l'on puisse en principe utiliser n'importe quel composé de métal de transition dopant approprié qui est un sel, un oxyde ou un hydroxyde.

Les proportions de ces constituants dans le mélange de départ sont de préférence telles que le rapport atomique du lithium à la  
20 teneur totale en métal de transition du mélange de départ soit de 1:0,7 - 1:2,5, de préférence 1:0,9 - 1:1,1.

Si on le désire, le mélange, avant chauffage, peut être consolidé par compression sous une pression qui est par exemple de 2 à 10 bar, pour former un objet fabriqué qui, après chauffage, restera  
25 sous la forme d'un objet fabriqué solide, par opposition à une poudre.

En faisant varier la quantité d'oxygène dans l'atmosphère oxydante, la température et/ou la durée de chauffage, on peut faire varier dans certaines limites le nombre ou la valence des cations T  
30 et une expérimentation de routine doit être utilisée pour obtenir les valeurs de valence désirées, ces valeurs étant de leur côté fixées en faisant varier le rapport atomique Li:T dans le mélange qui est chauffé.

Dans certains cas, le composé du lithium ou du métal de transition en question utilisé peut être anhydre, de telle sorte que  
35

l'oxyde de lithium et de métal de transition obtenu est également anhydre. Ceci est souhaitable lorsque le composé de lithium et d'oxyde de transition doit être utilisé comme cathode dans une cellule électrochimique comme il est décrit ci-dessous. Un exemple de  
5 ceci est l'utilisation de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  anhydre et de  $\text{CoCO}_3$  anhydre pour préparer  $\text{LiCoO}_2$ .

Les composés d'oxyde de lithium et de métal de transition de la présente invention peuvent être utiles comme électrodes d'insertion (cathodes) dans des cellules électrochimiques tant  
10 primaires que secondaires ayant du lithium comme matière anodique électrochimiquement active.

L'invention s'étend par conséquent aussi à une cellule électrochimique qui a une anode contenant du lithium appropriée, une cathode et un électrolyte approprié par lequel l'anode est couplée  
15 électrochimiquement à la cathode, la cathode comprenant une composition d'oxyde de lithium et de métal de transition en couches telle que décrite ci-dessus.

Ces cellules peuvent par conséquent être représentées schématiquement par :  
20  $\text{Li}(\text{anode})/\text{électrolyte}/\text{oxyde de lithium et de métal de transition}(\text{cathode})$ .

En dehors du lithium lui-même, des anodes contenant du lithium appropriées qui peuvent être utilisées comprennent des alliages contenant du lithium appropriés avec d'autres métaux et des éléments  
25 non métalliques, par exemple des alliages lithium/aluminium et des alliages lithium/silicium dans lesquels les rapports lithium:aluminium et lithium:silicium sont ceux typiquement utilisés dans la technique, et des anodes lithium/carbone dans lesquels le lithium est intercalé dans une structure carbonée, par exemple une  
30 structure de graphite, ou des composés contenant du lithium appropriés tels que  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  où  $0 < x < 6$ .

Bien que l'électrolyte puisse en principe être un électrolyte de sel fondu contenant du lithium, l'électrolyte est avantageusement un électrolyte à température ambiante approprié tel que  $\text{LiClO}_4$ ,  
35  $\text{LiAsF}_6$  ou  $\text{LiBF}_4$ , dissous dans un solvant organique tel que le

carbonate de propylène, le diméthoxyéthane, le formiate de méthyle, l'acétate de méthyle ou des mélanges de ceux-ci.

En ce qui concerne la cathode d'oxyde de lithium-métal de transition, celle-ci peut être riche en oxygène, grâce à quoi la  
5 présence de défauts dans sa structure du type en couches est favorisée. Au cours de la décharge de la cellule, lorsque l'insertion de cations lithium dans les défauts de la structure du type en couches s'effectue, ces défauts facilitent l'insertion d'une proportion accrue de cations lithium dans la structure, augmentant  
10 ainsi la capacité de la cellule, laquelle capacité est généralement limitée par la cathode. Par conséquent, au cours de la charge, des ions lithium seront éliminés de la structure en couches, avec oxydation concomitante des cations T, et augmentation du nombre de défauts dans la structure.

15 L'invention sera décrite à présent à titre d'exemple en se référant aux exemples suivants qui décrivent, en se référant à un témoin de  $\text{LiCoO}_2$ , la préparation et la caractérisation d'oxydes de lithium et de métaux de transition conformes à la présente invention, et en se référant aux dessins annexés, dans lesquels :

20 la figure 1 représente un diagramme de diffraction des rayons X du produit (témoin) de l'exemple 1 en coups par seconde (CPS) pour l'intervalle  $2\theta$  de  $10-80^\circ$  et en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre.

La figure 2 représente un diagramme similaire pour le produit de l'exemple 2 (invention) ;

25 la figure 3 représente un diagramme similaire pour le produit de l'exemple 2, après délithiation chimique de celui-ci ;

la figure 4 représente un diagramme similaire pour le produit de l'exemple 4 (invention) ;

30 la figure 5 représente un diagramme similaire pour le produit de l'exemple 5 (invention) ;

la figure 6 représente un diagramme similaire pour le produit de l'exemple 6 (invention) ;

35 la figure 7 représente une courbe de la tension V en fonction de la proportion de lithium présente dans la cathode pour les produits des exemples 1 et 2, lorsqu'ils sont utilisés comme cathodes

dans des cellules électrochimiques ;

la figure 8a représente une courbe de la tension V en fonction de la capacité (mAhr/g) pour le produit de l'exemple 1 lorsqu'il est utilisé comme cathode dans une cellule électrochimique ;

5 la figure 8b représente une courbe similaire à la figure 8a pour le produit de l'exemple 2 ;

la figure 8c représente une courbe similaire à la figure 8b pour le produit de l'exemple 5 ;

10 la figure 9a représente une courbe de voltammogramme de l'intensité (mA) en fonction de la tension (V) pour le produit de l'exemple 1 lorsqu'il est utilisé dans une cathode de cellule électrochimique ; et

la figure 9b représente un voltammogramme semblable à la figure 9a pour le produit de l'exemple 2.

15 Exemple 1 (témoin)

On prépare un mélange particulaire de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{CoCO}_3$  en broyant à sec ces matières de départ initiales dans un rapport molaire  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{CoCO}_3$  de 1:2 jusqu'à ce qu'on obtienne un mélange ayant une taille de particules inférieure à  $50\ \mu$ . On sèche dans l'air le mélange ainsi obtenu et on le chauffe à  $900^\circ\text{C}$  dans l'air, puis on le maintient à  $900^\circ\text{C}$  dans l'air pendant 24 heures. On obtient une composition d'oxyde de lithium et de cobalt que l'on refroidit, que l'on broie avec un mortier et un pilon, que l'on chauffe dans l'air pendant 24 heures supplémentaires à  $900^\circ\text{C}$ , puis, après refroidissement, que l'on soumet à la diffraction des rayons X, son diagramme de diffraction des rayons X étant représenté dans la figure 1.

L'analyse de la figure 1 montre que le composé a une structure du type en couches bien caractérisé qui peut être représenté par  $\text{LiCoO}_2$ , où le rapport atomique Li:Co est proche de 1:1, et qui a une structure du type sel gemme dans laquelle les cations Li et Co résident dans des sites octaédriques en couches alternées entre des couches d'anions oxygène fortement tassés.

Exemple 2 (invention)

35 Dans ce cas, on mélange intimement  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CoCO}_3$  dans de

l'hexane en utilisant un mortier et un pilon, dans un rapport molaire  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{CoCO}_3$  de 1:2, après quoi on chauffe le mélange dans l'air avec une vitesse d'augmentation de la température de  $20^\circ\text{C/h}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ , puis on le maintient à  $400^\circ\text{C}$  pendant environ une semaine.

5 On obtient un produit pratiquement monophasé qui est un oxyde de lithium et de cobalt conforme à la présente invention, qui peut être représenté par  $\text{LiCoO}_2$  où le rapport Li:Co est proche de 1:1, mais légèrement inférieur à cette valeur.

10 Le diagramme de diffraction des rayons X de ce produit est représenté dans la figure 2, et l'analyse de ce diagramme montre que le produit a une structure qui est essentiellement du type en couches.

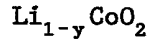
15 Les différences d'intensité relatives de certains pics entre la figure 2 et la figure 1 sont évidentes d'après certains pics fusionnés dans la figure 2. Ainsi, dans la figure 1, on observe deux pics entre  $65^\circ 2\theta$  et  $67^\circ 2\theta$ , mais dans la figure 2, on ne constate qu'un seul pic aux environs de  $66^\circ 2\theta$ , ce qui constitue une indication de différences structurales significatives entre le composé de la présente invention (présent exemple et figure 2), et  
20 l'étalon utilisé comme témoin, qui n'est pas conforme à la présente invention (exemple 1 et figure 1).

### Exemple 3

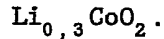
On extrait chimiquement du lithium de l'oxyde de lithium et de cobalt préparé dans l'exemple 2 pour obtenir des échantillons ayant  
25 diverses teneurs en lithium. Cette extraction chimique est effectuée en ajoutant 1 g du produit de l'exemple 2 à 15 ml d'eau et des quantités variables d'acide sulfurique 5N. On agite les échantillons continuellement jusqu'à ce que la quantité exigée de lithium ait été extraite, ce qui exige de 1 heure à 1 semaine. Les concentration en  
30 lithium ont été déterminées par spectroscopie d'absorption atomique. En général, on a trouvé que lorsqu'on utilisait des quantités d'acide plus élevées, les temps nécessaires pour un degré d'extraction déterminé était réduits.

35 Dans tous les cas, le produit de la délithiation s'est révélé monophasé.

La figure 3 représente le diagramme de diffraction des rayons X pour un produit délithié dont la teneur en lithium correspond à la formule :



5 dans laquelle y est d'environ 0,7, c'est-à-dire



#### Exemple 4 (invention)

10 Dans ce cas,  $\text{LiNO}_3$  et  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ont été dissous dans de l'eau désionisée dans un rapport molaire  $\text{LiNO}_3:\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  de 1:2, après quoi on effectue une recristallisation, un séchage et un chauffage à 400°C dans l'air pendant 5 heures.

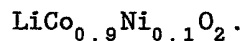
On a obtenu un produit pratiquement monophasé qui était un oxyde de lithium et de cobalt conforme à la présente invention pouvant être représenté par la formule  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$ .

15 Le diagramme de diffraction des rayons X de ce produit est représenté sur la figure 4, et l'analyse de ce diagramme montre que le produit a une structure du type spinelle prédominante qui peut être représentée par la formule  $(\text{Li}_a\text{Co}_{1-b})(\text{Co}_{1+b}\text{Li}_{1-a})\text{O}_4$ , laquelle peut être mélangée d'une proportion mineure d'une structure d'un type en couches telle que décrite ci-dessus.

20 Le pic (220) à  $31-32^\circ 2\theta$  est une preuve de la présence d'un peu de Co sur les sites tétraédriques A de la structure de spinelle  $\text{A}(\text{B}_2)\text{O}_4$ , ce qui montre que la structure de spinelle du produit est intermédiaire entre celles d'une structure de spinelle normale et d'une structure de spinelle inversée.

#### Exemple 5 (invention)

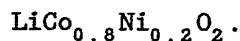
On répète l'exemple 2, excepté qu'on remplace 10 % en moles du composé  $\text{CoCO}_3$  de départ par  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Le diagramme de diffraction des rayons X du produit ainsi obtenu est donné dans la figure 5. Ce produit peut être représenté par :



#### Exemple 6 (invention)

35 On répète l'exemple 2, excepté que 20 % en moles du composé  $\text{CoCO}_3$  de départ sont remplacés par  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Le diagramme de diffraction des rayons X du produit ainsi obtenu est donné dans la

figure 6. Ce produit peut être représenté par :



#### Exemple 7

On soumet le produit de l'exemple 2 (de l'invention) à une  
5 extraction électrochimique du lithium (charge) comme cathode dans une  
cellule électrochimique du type : Li(anode)/LiClO<sub>4</sub> 1 M (électrolyte)  
dans du carbonate de propylène/produit (cathode), noir de  
polytétrafluoréthylène acétylène.

Un diagramme de la tension en circuit ouvert (V) en fonction  
10 de la teneur en lithium (c'est-à-dire en fonction de x dans Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)  
est représenté sur la figure 7.

A titre de comparaison, un diagramme similaire (de référence)  
est représenté sur la figure 7 pour une cathode de LiCoO<sub>2</sub> du type  
préparé dans l'exemple 1, telle que donnée par Mizushima et coll.,  
15 Mat. Res. Bull. Vol. 15, pages 783 - 789 (1980). Manifestement, les  
deux diagrammes sont nettement différents. Le diagramme pour le  
produit de l'exemple 2 présente une augmentation initiale rapide de  
la tension lors de la délithiation, comme le diagramme de référence.  
Cependant, pour une valeur de x dans Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> de 0,95, la tension du  
20 produit de l'exemple 2 est égale à 3,63 V, tandis que celle pour la  
référence est de 3,95 V.

Une délithiation supplémentaire du produit de l'exemple 2  
conduit à un palier de tension biphasé, constant, jusqu'à une  
valeur de x de 0,1. Le LiCoO<sub>2</sub> de référence présente par contre une  
25 courbe électrochimique typique d'une réaction monophasée, la tension  
s'élevant constamment pour atteindre 4,75 V pour une valeur de x de  
0,1.

#### Exemple 8

Des cellules semblables à celles décrites dans l'exemple 7 ont  
30 été préparées en utilisant pour leurs cathodes les produits des  
exemples 1, 2 et 5 respectivement, et elles ont été soumises à des  
cycles charge/décharge pour des courants de charge et de décharge de  
0,1 mA/cm<sup>2</sup> et 0,2 mA/cm<sup>2</sup>, respectivement. Des diagrammes de charge et  
de décharge sont donnés dans la figure 8a pour la cellule utilisant  
35 le produit de l'exemple 1. De son côté, la figure 8b représente des

diagrammes similaires pour la cellule utilisant le produit de l'exemple 2. De son côté, la figure 8c représente des diagrammes similaires pour la cellule utilisant le produit de l'exemple 5. Bien que les figures 8b et 8c montrent que les cathodes respectives ont des capacités inférieures à celles de la figure 8a, on pense que des améliorations supplémentaires peuvent être apportées à ces cathodes. En outre, les figures 8b et 8c montrent que les cathodes en question déchargent la plus grande partie de leur capacité entre 3,5 et 3,2 V, à comparer avec la figure 8a qui montre la plus grande partie de la décharge de la cellule en question au-dessus de 3,8 V. La cathode de la cellule dont le diagramme est représenté dans la figure 8a est par conséquent beaucoup plus oxydante que celles des figures 8b et 8c, et on s'attend à ce qu'elle soit moins stable dans un grand nombre des électrolytes utilisées pour ces cellules.

#### Exemple 9

Les produits des exemples 1 et 2 ont été soumis à des essais de voltamétrie cyclique et les résultats sont donnés dans les voltammogrammes cycliques des figures 9a et 9b, respectivement, pour le produit témoins de l'exemple 1 et pour le produit de l'invention de l'exemple 2.

La figure 9a est un voltammogramme typique pour le produit de l'exemple 1, obtenu à une vitesse de balayage de 1 mV/seconde et d'après la figure 9a, l'extraction et la réinsertion du lithium paraissent être réversibles, sans aucun indice de transformation structurale de la cathode.

La figure 9b est un voltammogramme typique pour le produit de l'exemple 2. La valeur de la tension initiale en circuit ouvert était de 3,42 V, le balayage cathodique initiale a été effectué à une vitesse de 0,5 mV/seconde et aucun pic n'a été observé. Lors des balayages anodiques ultérieurs, un pic d'oxydation unique a été observé aux environs de 4,0 V avec un léger épaulement aux environs de 3,7 V. La partie initiale du pic à 4,0 V peut être attribuée à l'élimination des ions lithium des sites 3a de la structure. On suppose que cet épaulement à 3,7 V peut être dû au réarrangement structural des ions lithium sur les sites tétraédriques des couches

de lithium. Le pic à 4,0 V serait ainsi dû à l'élimination des ions lithium restants de la structure réarrangée.

Le second balayage cathodique de la figure 9b montre deux pics de réduction à 3,72 V et 3,20 V, respectivement. On pense que le pic à 3,72 V peut être associé à la réinsertion d'un petit nombre d'ions lithium dans les sites tétraédriques de la couche riche en lithium de la structure cristalline réarrangée. Le pic de grandes dimensions à 3,20 V correspondrait ainsi au déplacement d'ions lithium du site tétraédrique dans les sites octaédriques 3a et à la réinsertion d'ions lithium supplémentaires dans les sites 3a restants de la structure.

Des balayages cathodiques et anodiques répétés (les trois premiers balayages étant numérotés dans la figure 9b) montrent que le mécanisme d'insertion/extraction en question est réversible. Ceci contraste par exemple avec le  $\text{Li}_x\text{VO}_2$  en couches, dans lequel l'extraction de lithium de la structure s'est révélée irréversible, en raison de la perte de la structure en couches sous l'effet de la migration d'ions vanadium des sites octaédriques 3b aux sites octaédriques 3a. Le réarrangement apparent de la structure représenté dans la figure 9b, contraste également avec la figure 9a dans laquelle ce réarrangement ne se produit apparemment pas.

Diverses analyses structurales ont été effectuées sur les produits des exemples, sur la base des diagrammes de diffraction des rayons X des figures 1 à 6, et des résultats de la diffraction des neutrons. Ainsi, la structure du produit de l'exemple 2 a été déterminée en détail par affinement d'un profil de diffraction des neutrons.

L'affinement de cette structure a donné une distribution des ions exprimée par  $\text{Li}_{0,94}\text{Co}_{0,06}[\text{Co}_{0,96}\text{Li}_{0,04}]\text{O}_2$  où  $\text{Co}_{0,96}$  se réfère aux ions cobalt dans la couche de cobalt initiale. Ceci suggère que 4 à 6 % des ions cobalt sont situés dans la couche riche en lithium.

Dans le cas du produit délithié de l'exemple 3, la structure a été déterminée de la même manière par affinement de l'intensité des pics de la figure 3.

L'affinement de cette structure a donné une distribution des

ions cobalt semblable à celle du produit de l'exemple 2, mais avec une distribution d'environ 0,3 ions lithium dans les sites octaédriques et tétraédriques de la couche de lithium initiale.

5 Les oxydes de lithium et de cobalt des exemples 1, 2 et 4 peuvent être utilisés comme cathodes de cellules électrochimiques du type :

Li/électrolyte/produit

10 dans lesquelles l'électrolyte est  $\text{LiClO}_4$  dans du carbonate de propylène et le produit est mélangé sous forme particulière avec une proportion appropriée de poudre de graphite ou de noir de polytétrafluoréthylène et d'acéthylène et est couplée électrochimiquement à l'anode de Li par l'électrolyte.

15 Au cours de la décharge électrochimique de ces cellules, il se forme un produit de réaction de décharge cathodique par insertion de cations Li dans la cathode, le Co de la cathode étant réduit de manière concomitante.

La décharge est réversible et au cours de la charge électrochimique, des cations Li sont extraits de la cathode, avec oxydation associée du Co de la cathode.

20 Ces composés peuvent être préparés soit chimiquement, soit électrochimiquement, comme il a été décrit ci-dessus.

25 En réglant le rapport atomique Li:Co dans les matières de départ initiales, il est possible, dans certaines limites, de faire varier la capacité de travail de la cathode. En d'autres termes, on peut faire varier la capacité de travail en faisant varier la composition de l'oxyde de lithium et de métal de transition. De plus, en réglant l'atmosphère oxydante, la température et le temps de réaction, il est également possible de faire varier la teneur en oxygène du composé, créant ainsi une structure du type  
30 essentiellement en couches défectueuse, ce qui augmente encore la capacité de travail de l'électrode. Bien que l'invention ait été décrite ci-dessus en détail en se référant à des composés dans lesquelles T est Co, elle s'applique également à ceux dans lesquels T est constitué de mélange de Co avec Ni, dopé dans chaque cas si on le  
35 désire avec un ou plusieurs des métaux Mn, V, Fe et Cr.

Si on le désire, les composés du type en couches conformes à l'invention peuvent être stabilisés en substituant dans ceux-ci à une partie du métal T une proportion mineure (inférieure à 25 % du métal T sur une base atomique, de préférence de 5 à 15 %, par exemple de 5 à 10 %) de ces autres cations de métal de transition tels que Mn, V, Fe ou des mélanges de ceux-ci. Les autres cations de métaux de transition peuvent stabiliser la structure en couches, en particulier lorsque le composé conforme à l'invention est utilisé comme électrode dans une cellule électrochimique du type décrit ci-dessus.

Des électrodes ayant des structures du type spinelle et du type en couches ont été largement étudiées dans le passé pour l'utilisation à la fois dans des piles et dans des accumulateurs ayant le lithium comme substance anodique active, et pour l'utilisation dans des batteries de celle-ci. Une attention considérable a été portée à des composés en couches du type  $ABO_2$  où A est Li et B est Co, et à des composés spinelle du type  $A(B_2)O_4$  où A est Li et B est Mn, V ou Ti. Du lithium peut être inséré dans ces composés et extraits de ceux-ci, en particulier  $Li_{1-x}CoO_2$  où  $0 < x < 0,5$  et  $Li_{1+x}(Mn_2)O_4$  où  $0 < x < 1$ , ce qui permet l'insertion ou l'extraction de lithium de leurs structures en couches et spinelle respectives sur des intervalles plus ou moins larges de valeurs de x respectivement. Une caractéristique importante et significative des cathodes du type oxyde de lithium et de cobalt est que leur structure en couches de  $CoO_2$ , qui fournit un espace interstitiel bidimensionnel de transport des ions Li, reste intacte à la fois au cours de la décharge (insertion de lithium) et pendant la charge (extraction de lithium) dans les éléments Li/LiCoO<sub>2</sub>. De même, dans les cathodes du type oxyde de lithium et de manganèse, la squelette de spinelle  $(Mn_2)O_4$  ou sa structure, qui fournit un espace interstitiel tridimensionnel pour le transport des ions Li, reste intacte à la fois au cours de la décharge (insertion de lithium) et au cours de la charge (extraction de lithium) dans des éléments électrochimiques lithium/liMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

La présente invention envisage des utilisations similaires dans des éléments électrochimiques des nouvelles structures en

couches (intermédiaires entre une structure en couches idéale et la disposition des couches dans une structure de spinelle idéale) de la présente invention, dans lesquelles T est choisi parmi Co et des mélanges de Co et de Ni. L'avantage de ces phases cathodiques du type en couches ou spinelle connues, par exemple  $\text{LiCoO}_2$ , est que les phases en couche de la présente invention, qui peuvent être préparées par exemple à 350 - 450°C, offrent des capacités opératoires et des tensions attrayantes pour l'utilisation dans des piles et accumulateurs au lithium et dans des batteries.

5

10

15

20

25

30

35

## REVENDECATIONS

1. Oxyde de lithium et de métal de transition sensiblement disposé en couches, caractérisé en ce qu'il comprend des cations lithium, des cations de métal de transition T et des anions oxygène, 5 les cations de métal de transition T ayant une valence moyenne de +3 à +4, le composé ayant ses anions O disposés en couches dans un arrangement sensiblement cubique fortement tassé, avec ses cations Li disposés en couches et ses cations T occupant des sites octaédriques et disposés en couches, chaque couche des cations Li étant prise en 10 sandwich entre deux couches d'anions O et chacune desdites couches d'anions O étant prise en sandwich entre une de ses couches de cations Li et une couche de cations T, 75% - 99,8% des cations T du composé étant situés dans les couches de cations T, et le reste des cations T étant disposé dans les couches de cations Li, les cations T 15 étant choisis parmi des cations Co et des mélanges de cations Co et Ni.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que 90 à 97 % des cations T sont situés dans les couches de cations T.

3. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, 20 caractérisé en ce que la valence moyenne des cations T est comprise entre +3 et +3,5.

4. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les cations de métal de transition T comprennent un mélange inégal de cations Co et de cations Ni dans 25 lequel les cations Ni constituent une proportion mineure du mélange, ne dépassant pas 25% desdits cations de métal de transition T dans le mélange.

5. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la 30 proportion mineure du mélange ne s'élève pas à plus de 10% des cations de métal de transition T du mélange.

6. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend, en plus desdits cations de métal de transition T, une proportion mineure de cations dopants de métal de transition, les cations dopants étant choisis 35 parmi des cations de Mn, V, Fe, Cr et des mélanges de ceux-ci, les

cations dopants étant dispersés parmi les cations T desdites couches de cations T et de cations Li et représentant 0,5 - 25% des cations de métal de transition totaux du composé.

5 7. Composé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les cations dopants constituent 5 à 10% des cations de métal de transition totaux du composé.

8. Procédé de préparation d'un oxyde de lithium et de métal de transition en couches selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé comprend les étapes consistant à :

10 mélanger intimement l'un avec l'autre, sous forme finement divisée, un constituant lithium approprié comprenant au moins un composé du lithium choisi parmi les sels, oxydes ou hydroxydes du lithium, et un constituant métal de transition approprié comprenant au moins un composé d'un métal de transition T, choisi parmi les  
15 sels, oxydes ou hydroxydes de Co et des mélanges de Co et de Ni, pour former un mélange de départ, et

chauffer le mélange de départ à une température et pendant un temps suffisant pour former l'oxyde de lithium et de métal de transition en couches de la revendication 1, au moins une partie du  
20 chauffage s'effectuant dans une atmosphère oxydante appropriée contenant de l'oxygène et les proportions dudit constituant lithium et dudit constituant métal de transition qui sont mélangés l'un avec l'autre étant choisies de telle sorte que, dans le composé d'oxyde de lithium et de métal de transition préparé, les cations de métal de  
25 transition aient une valence de +3 à +4.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le mélange s'effectue par broyage.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'après le mélange, tous les constituants solides du mélange ont une  
30 taille de particules de 250  $\mu\text{m}$  au maximum.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le mélange s'effectue en mélangeant une solution du constituant lithium avec une solution du constituant métal de transition, après quoi on fait recristalliser le mélange.

35 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11

comprise, caractérisé en ce que le chauffage s'effectue à une température comprise entre 200 et 600 °C pendant une durée comprise entre 12 et 168 heures, l'atmosphère oxydante étant choisie parmi l'oxygène, l'air et des mélanges de ceux-ci.

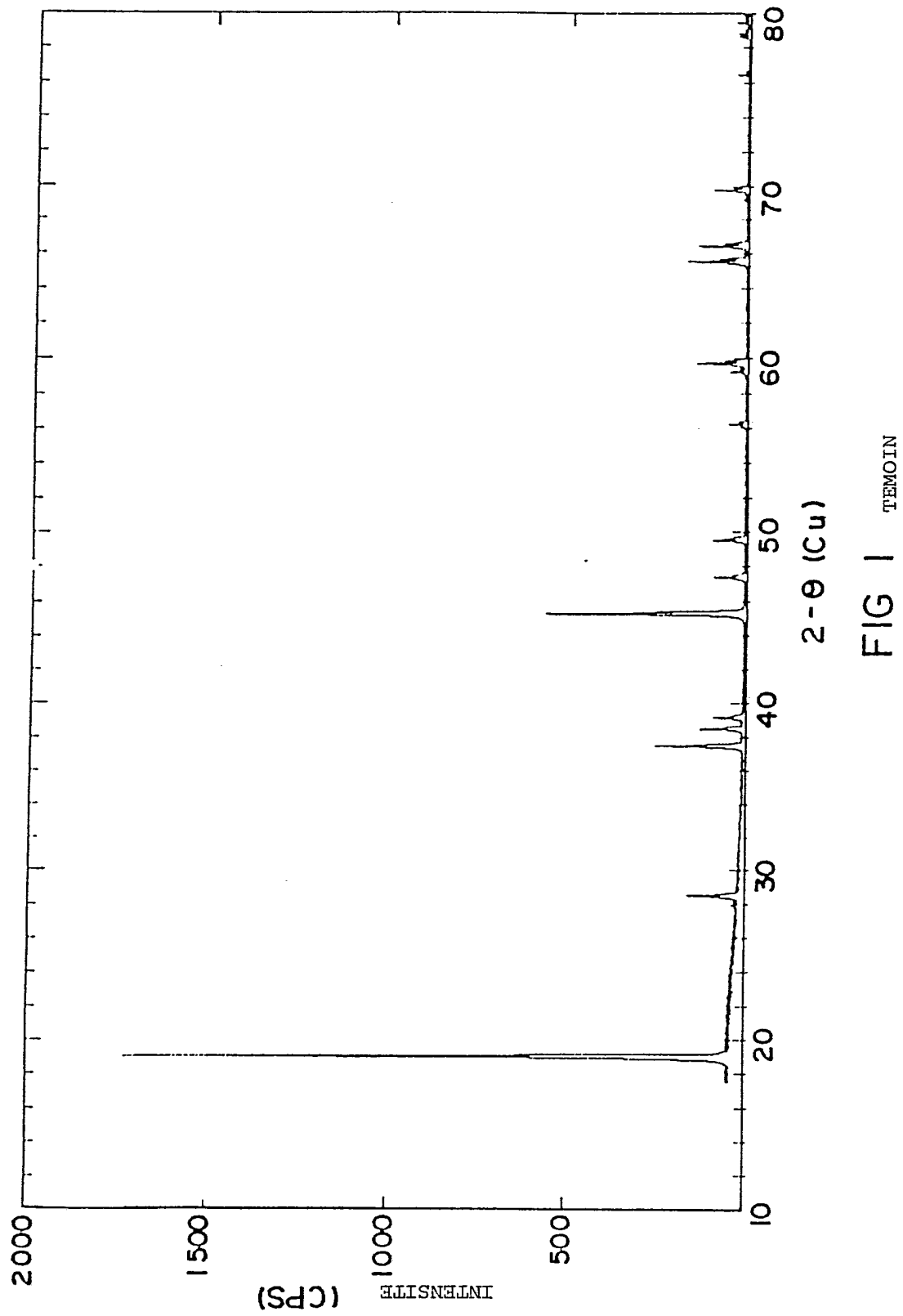
5           13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 comprise, caractérisé en ce que le chauffage s'effectue initialement sous vide à une température comprise entre 400 et 500°C pendant 40 à 60% de la durée du chauffage, puis dans ladite atmosphère oxydante pendant le reste de la période de chauffage.

10           14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13 comprise, caractérisé en ce que le constituant lithium et le constituant métal de transition comprennent des composés choisis parmi les carbonates, les nitrates, les hydroxydes et des mélanges de ceux-ci.

15           15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 14 comprise, caractérisé en ce qu'il comprend le dopage du mélange de départ avec un constituant dopant comprenant au moins un composé d'un métal de transition choisi parmi Mn, V, Fe, Cr et des mélanges de ceux-ci.

20           16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le dopage du constituant dopant est tel qu'il introduit dans le mélange de départ des cations dopants de métal de transition représentant 5 à 30% des cations de métal de transition totaux dans le mélange de départ, chacun des constituants dopants étant choisi  
25           parmi les carbonates, les nitrates, les hydroxydes et des mélanges de ceux-ci.

            17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 16 comprise, caractérisé en ce que les proportions desdits constituants dans le mélange de départ sont telles que le rapport atomique du  
30           lithium à la teneur totale en métal de transition du mélange de départ soit de 1:0,7-1:2,5.



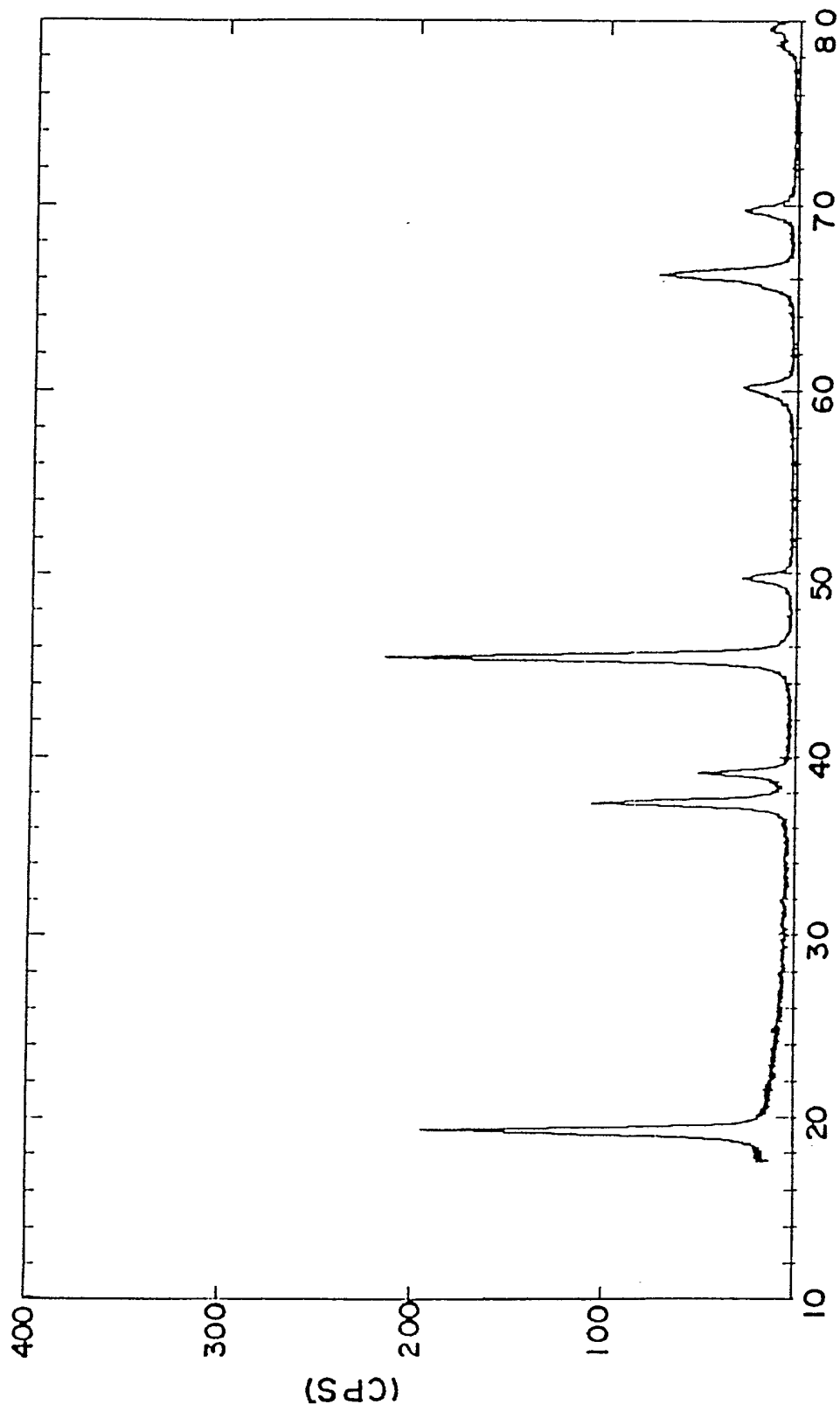
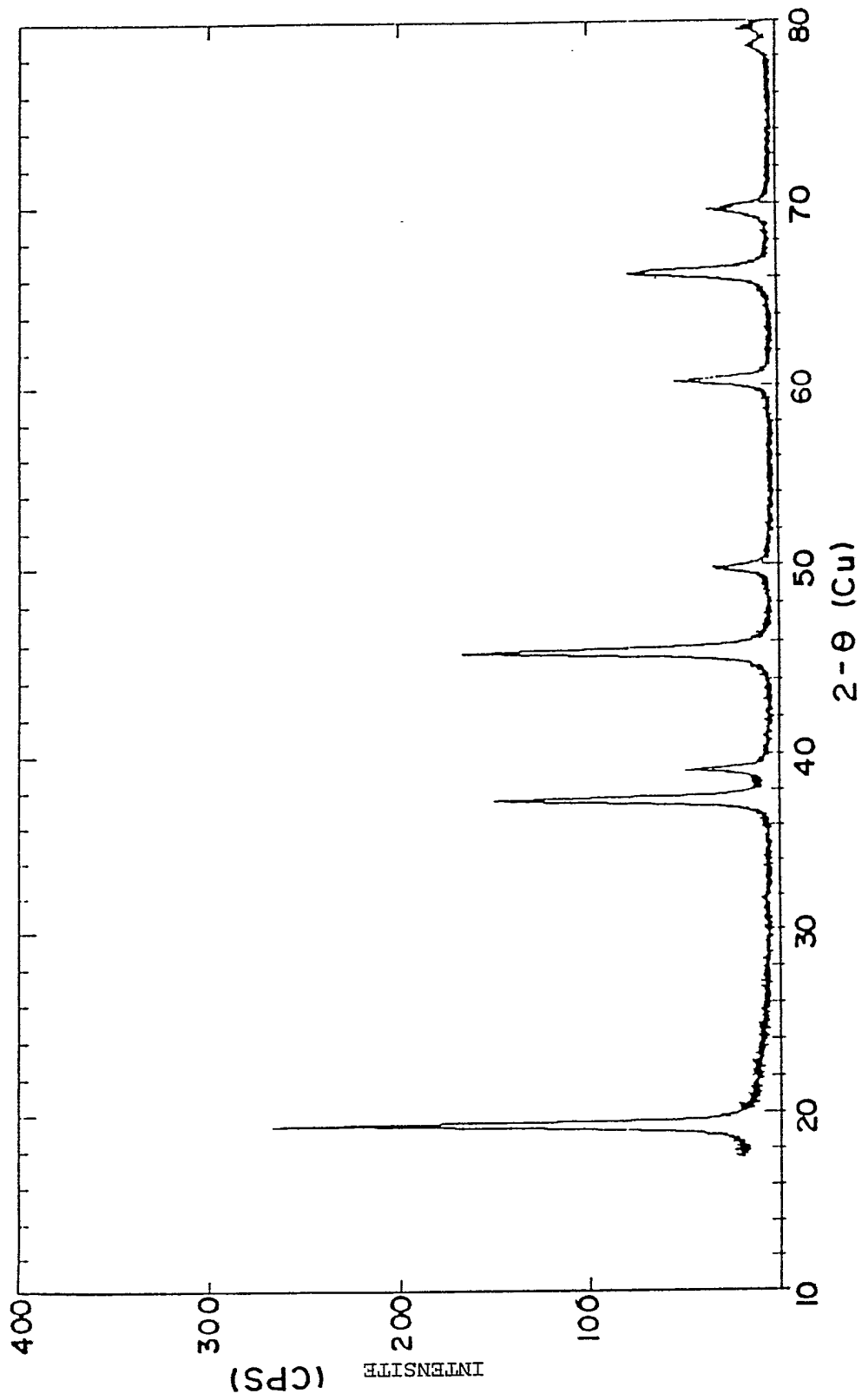


FIG 2  
2- $\theta$ (Cu)

3/12



4/12

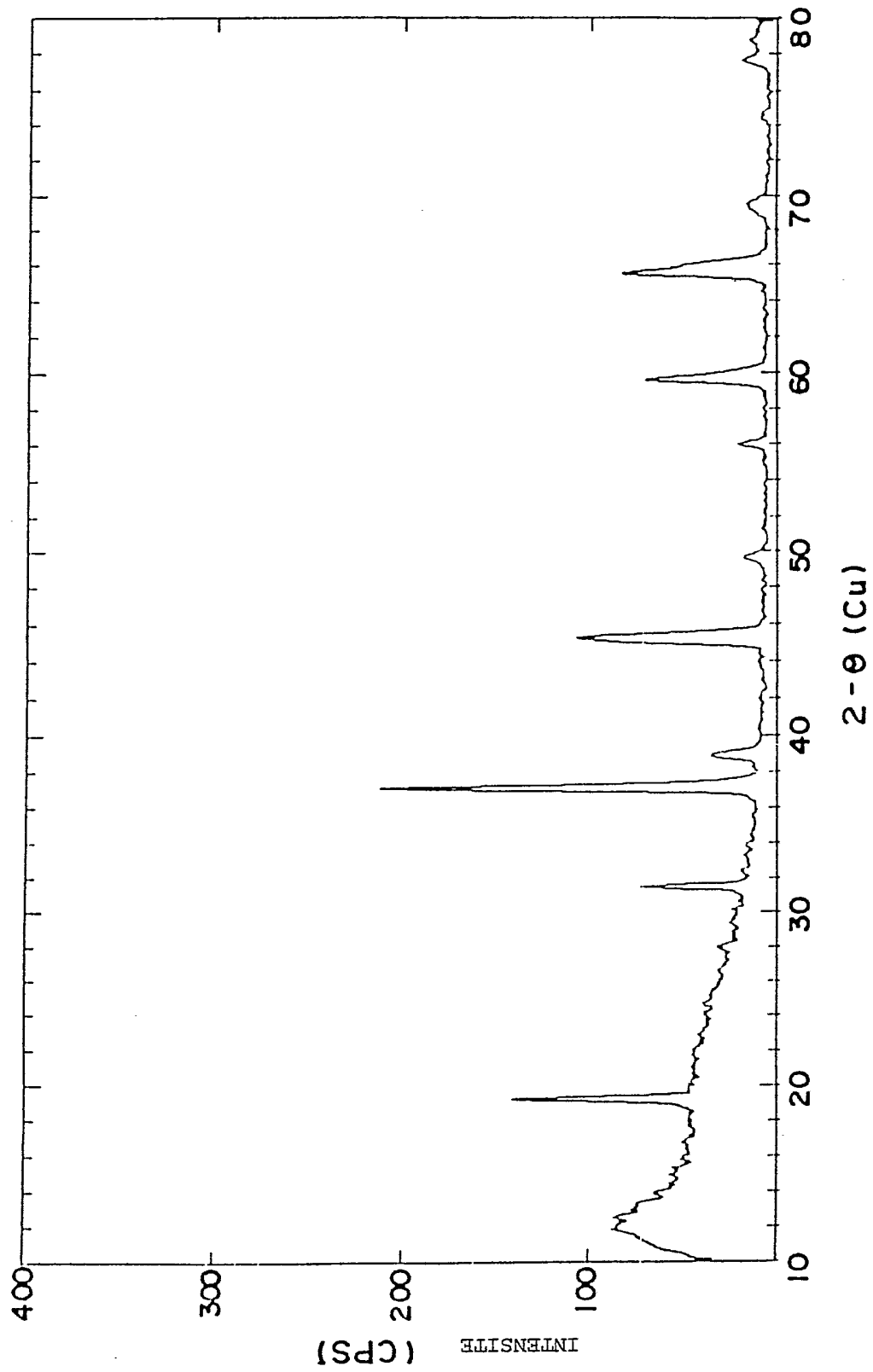
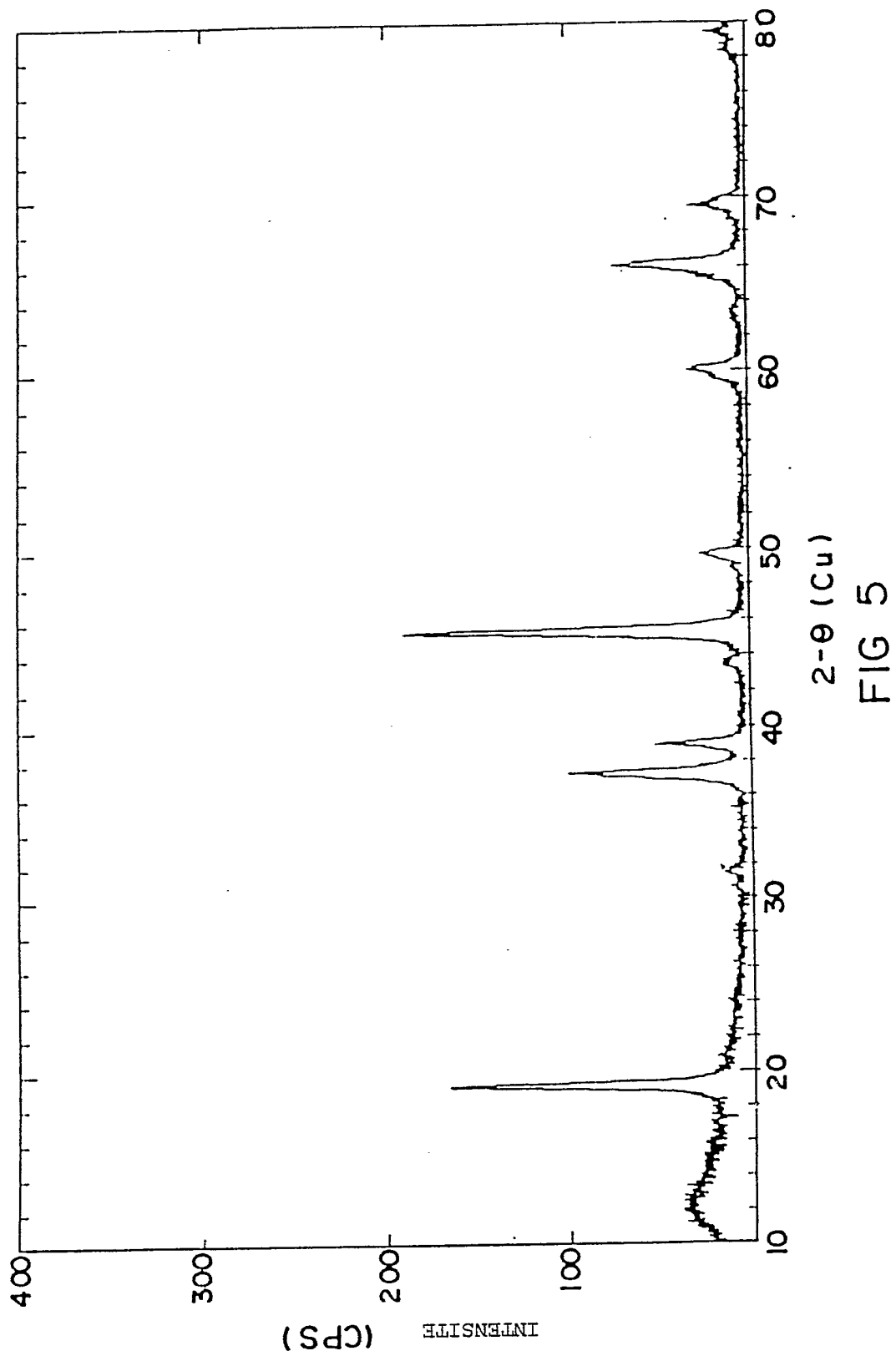
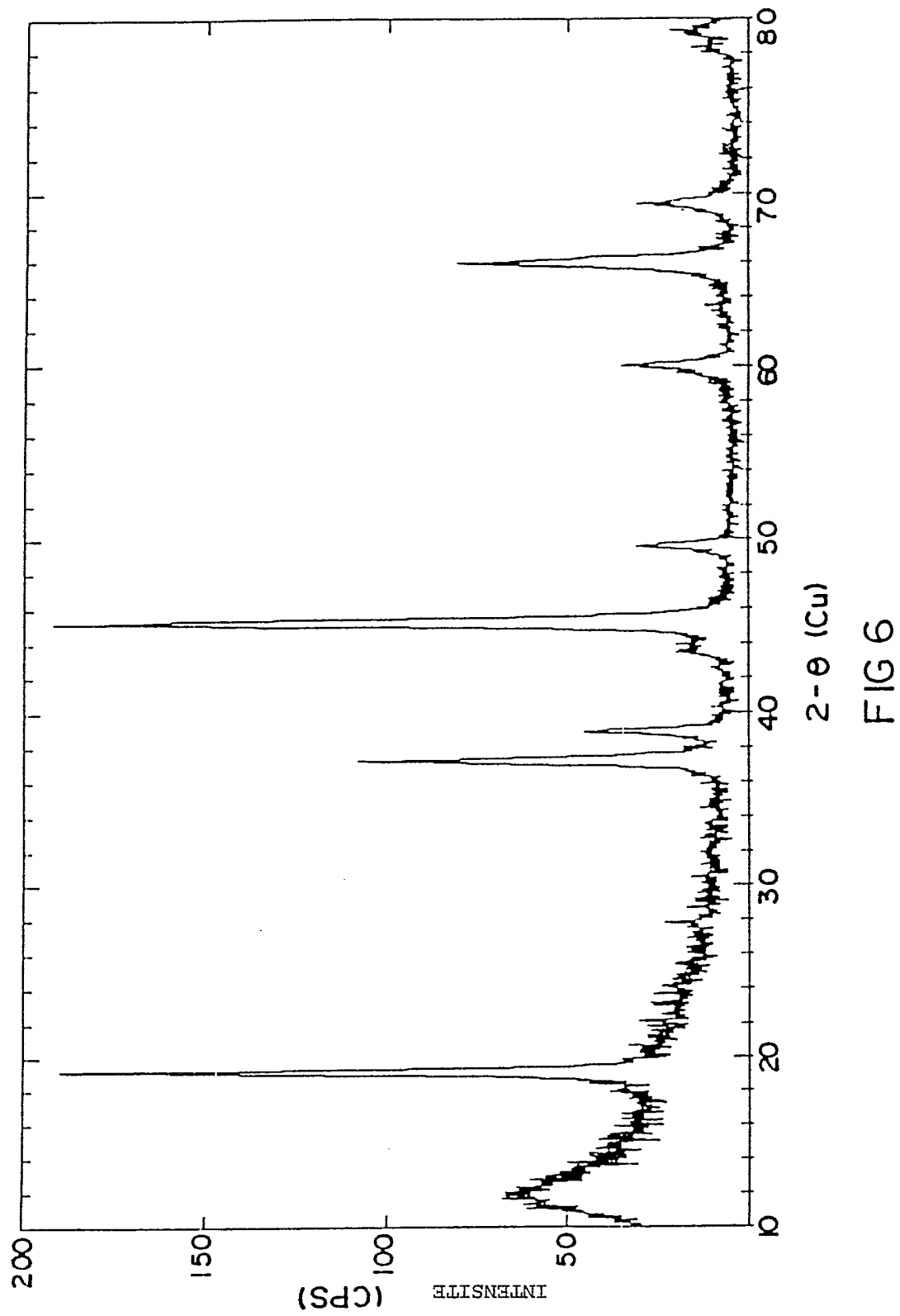


FIG 4

5/12



6/12



7/12

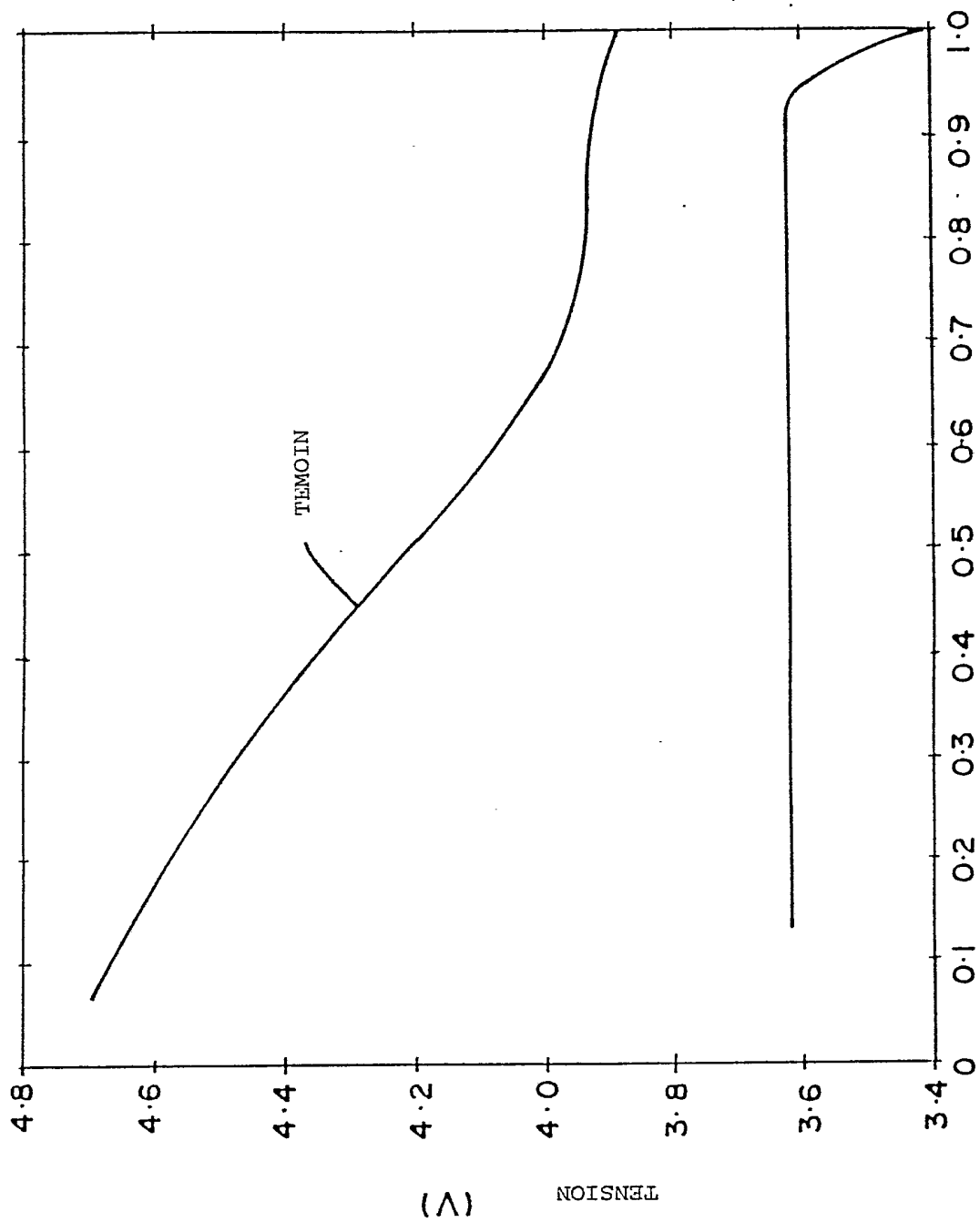
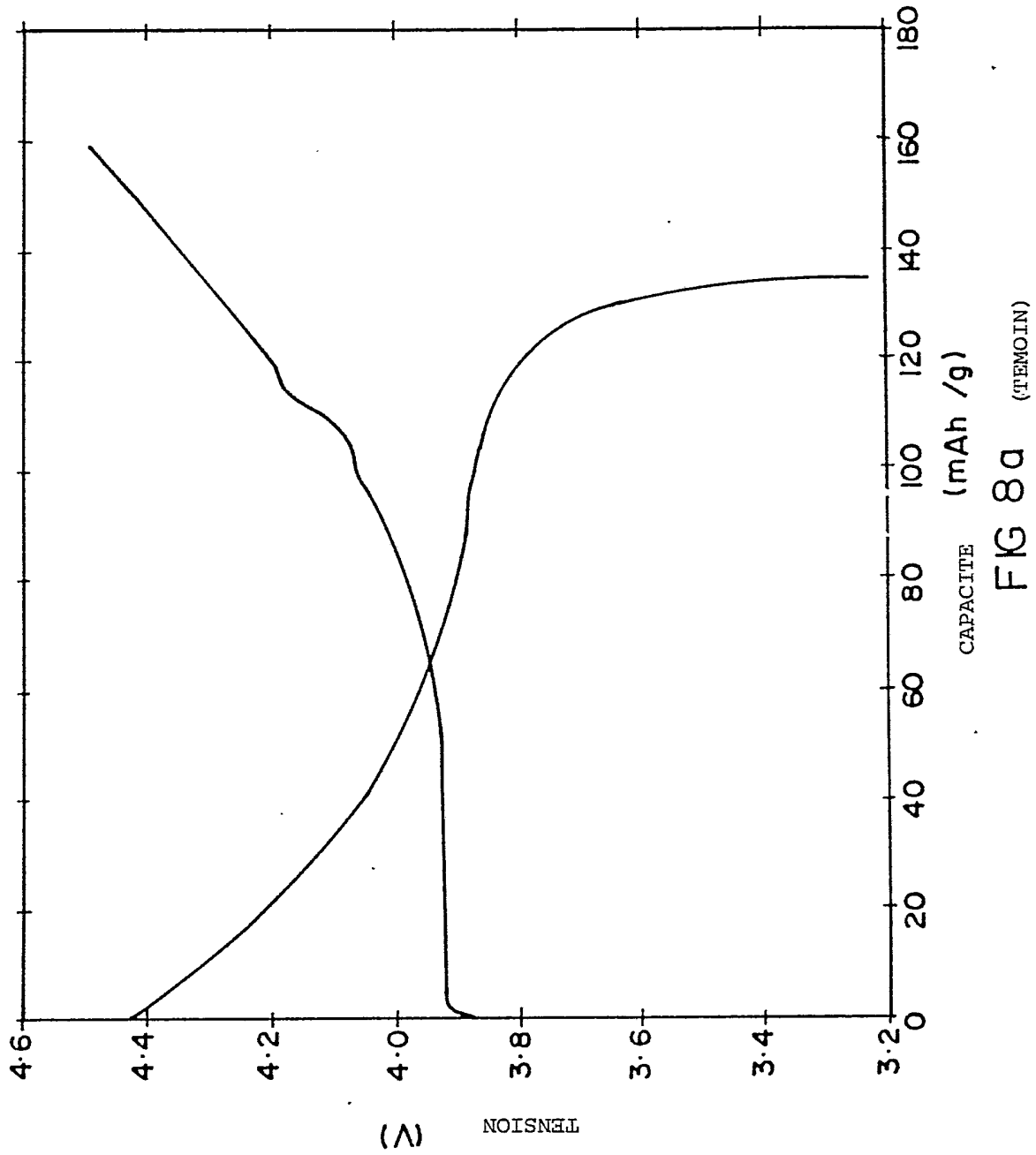
 $x$  in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 

FIG 7

8/12



9/12

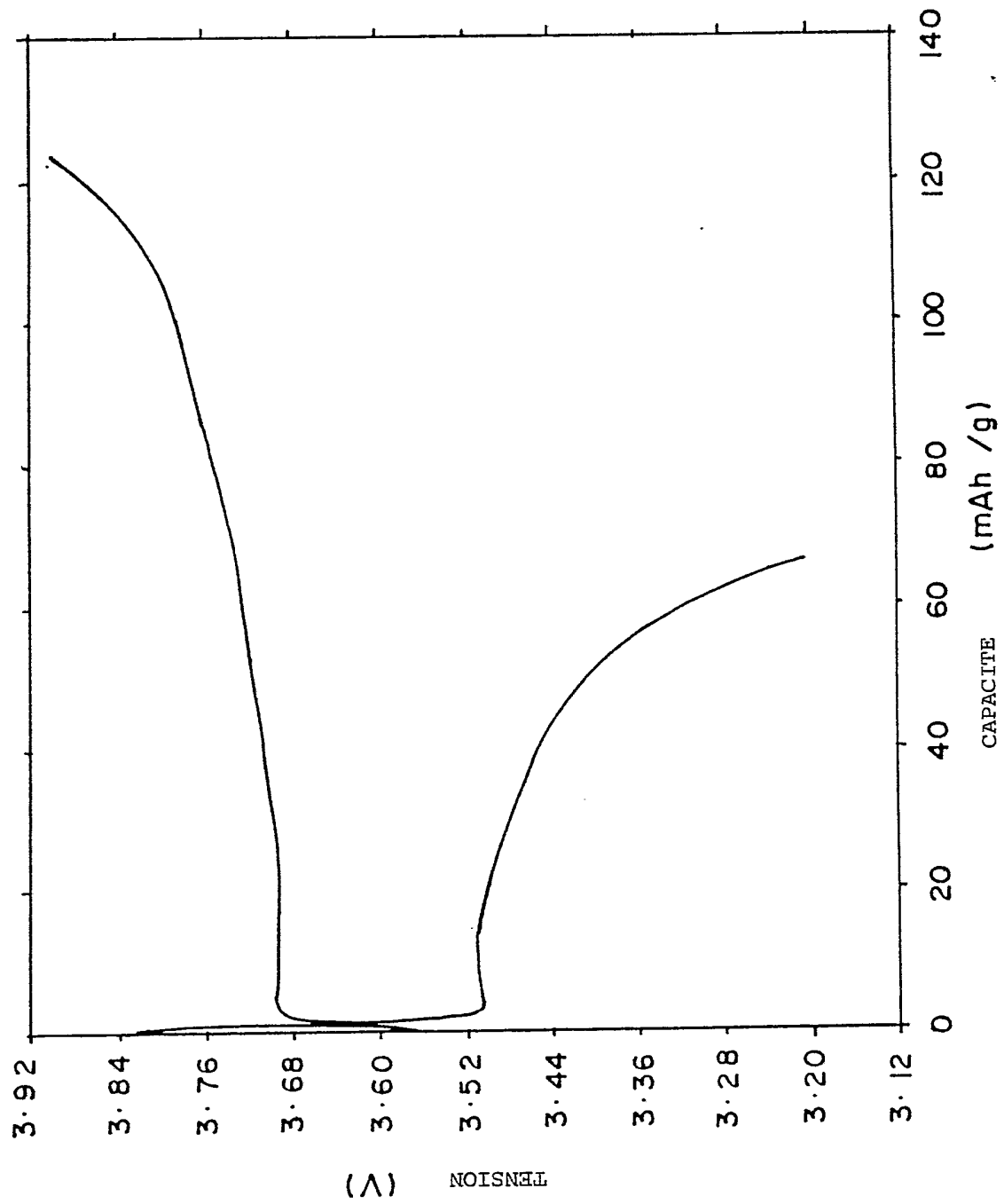
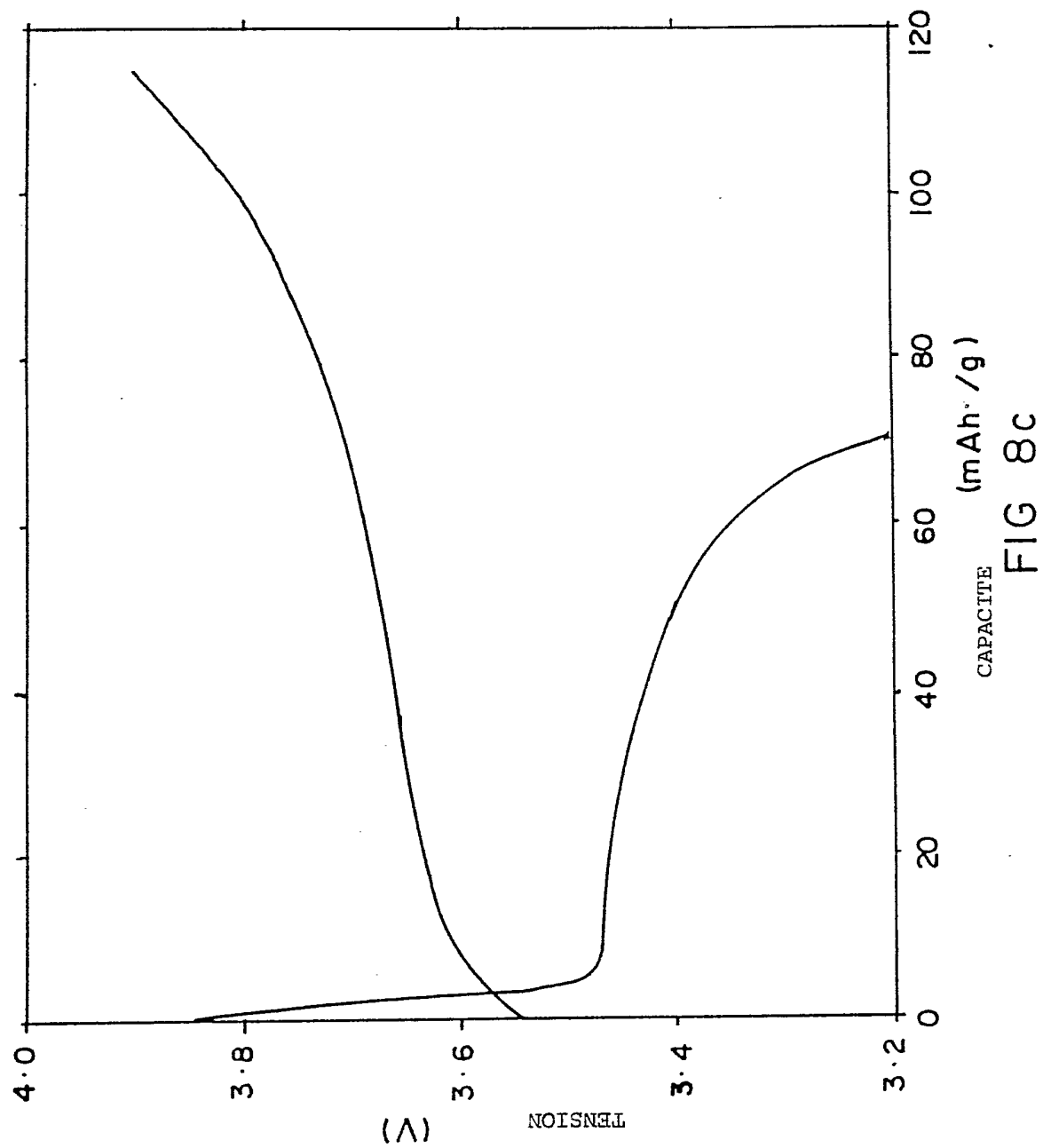


FIG 8b

10/12



11/12

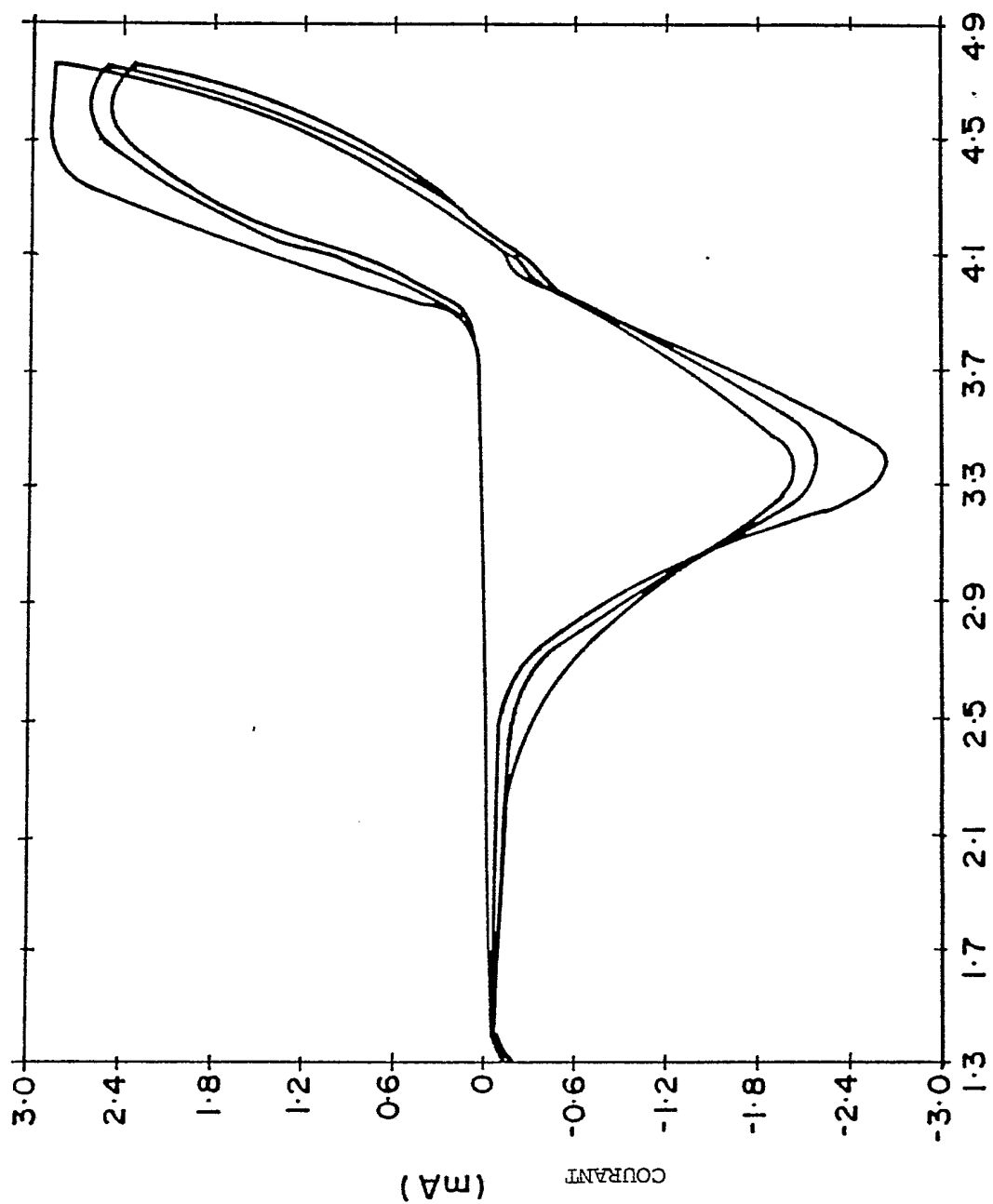
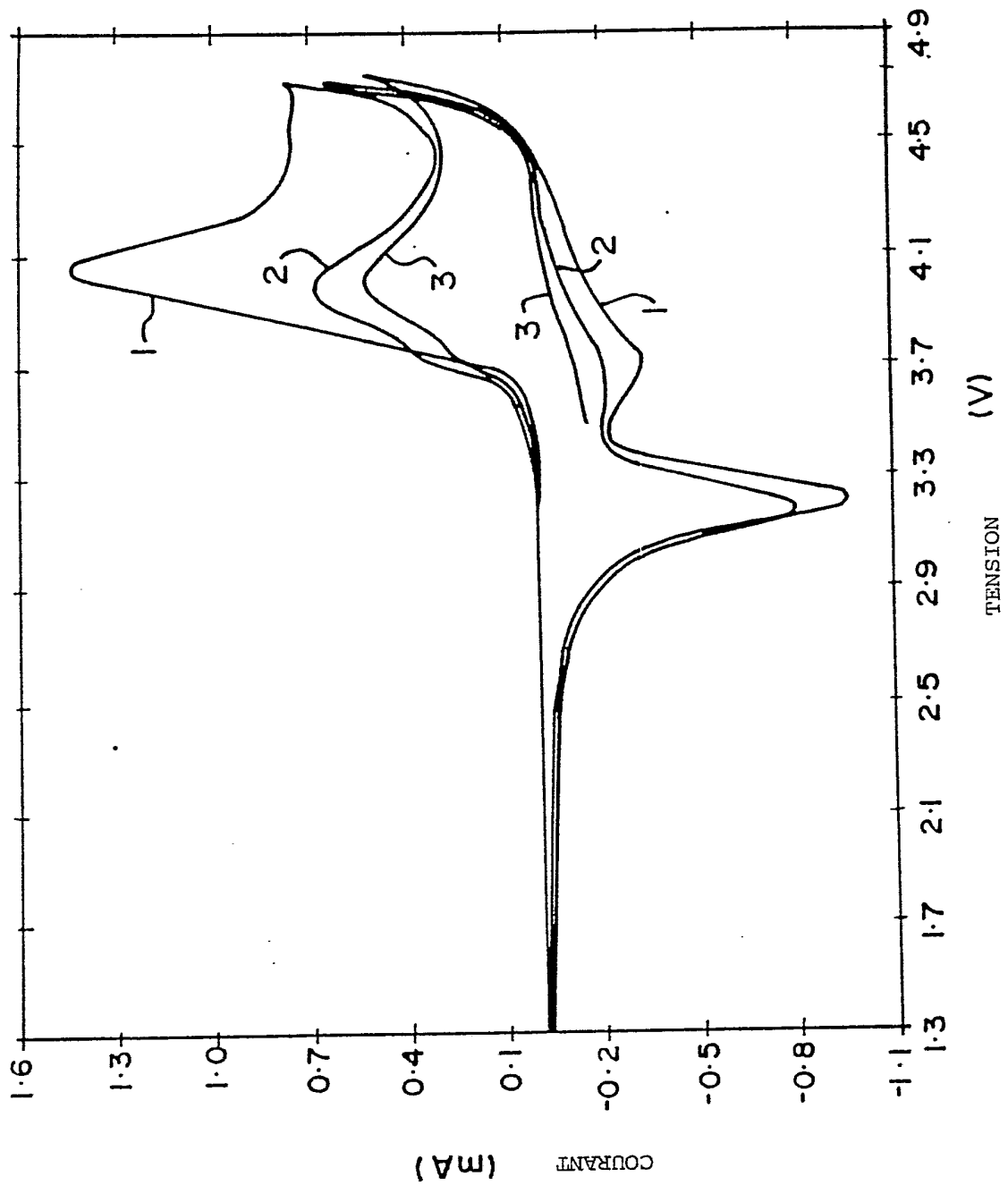


FIG 9a (TEMOIN )

12/12

TENSION (V)  
FIG 9b