

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 749 980

②① N° d'enregistrement national : **96 10711**

⑤① Int Cl[®] : H 01 M 4/30, H 01 M 10/28

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 03.09.96.

③⑦ Priorité : 12.06.96 JP 15141796.

⑦① Demandeur(s) : NIKKISO CY LTD — JP.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 19.12.97 Bulletin 97/51.

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

⑦② Inventeur(s) : OHSAKI TAKASHI, ABE HIROSHI et
MURAI TAKEJI.

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) : .

⑦④ Mandataire : CABINET ORES.

⑤④ **ACCUMULATEUR A ELECTROLYTE NON AQUEUX.**

⑤⑦ La présente invention est relative à un accumulateur à électrolyte non aqueux. Les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées utilisées comme anode dans la présente invention ont une aire superficielle spécifique d'au maximum 5 m²/g et un rapport d'aspect moyen de 2 à 30. L'accumulateur à électrolyte non aqueux comprend une cathode comprenant un oxyde complexe contenant du lithium, une anode comprenant les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées, et un électrolyte comprenant un sel de lithium et un solvant.

La présente invention fournit un accumulateur à électrolyte non aqueux ayant une haute capacité sur une large gamme de températures, de bonnes caractéristiques de cycle, une haute sûreté et des caractéristiques de charge améliorées.

FR 2 749 980 - A1



ACCUMULATEUR A ELECTROLYTE NON AQUEUX

La présente invention est relative à un accumulateur à électrolyte non aqueux, plus particulièrement à un accumulateur à électrolyte non aqueux offrant des caractéristiques améliorées de sûreté et de charge.

Des fibres de carbone développées en phase vapeur peuvent être produites par décomposition thermique de composés du carbone à une température de 800 à 1300°C en présence de nickel et de fer ultrafins comme catalyseur. Ces fibres de carbone développées en phase vapeur sont caractérisées en ce qu'elles sont facilement converties en graphite par un traitement à chaud. Par exemple, des fibres de carbone développées en phase vapeur et graphitisées obtenues par un traitement à chaud à une température dépassant 2800°C ont une moindre quantité de défauts cristallins, un réseau de configurations hexagonales de carbone se développant selon un tube autour de l'axe d'une fibre, d'autres réseaux supplémentaires semblables disposés en couche sur le réseau vers l'extérieur et concentriquement, comme les anneaux de croissance d'un arbre. En conséquence, ces fibres de carbone développées en phase vapeur et graphitisées ont de hautes résistance et élasticité, et sont conductrices de la chaleur et de l'électricité.

L'une des applications de ces fibres de carbone développées en phase vapeur et graphitisées peut être un accumulateur à électrolyte non aqueux, dans lequel ces fibres de carbone sont utilisées comme matière active d'électrode.

Un accumulateur à électrolyte non aqueux est normalement composé d'une anode, d'un séparateur, d'une cathode et d'un électrolyte. Comme matières utilisées pour l'anode, on peut citer un graphite naturel, un graphite artificiel, un carbone difficilement transformable en graphite qui est aussi dénommé carbone dur, des microbilles de mésocarbène, des fibres de carbone de brai et des fibres de carbone développées en phase vapeur. Comme matières utilisées pour la cathode, on peut citer un oxyde complexe contenant du lithium comme le cobaltate de lithium (LiCoO_2), le manganate de lithium (LiMn_2O_4 , LiMnO_2) et le nickelate de lithium (LiNiO_2). En ce qui concerne l'électrolyte, on peut utiliser un électrolyte non aqueux comprenant un

2

mélange d'un sel de lithium et d'un solvant organique. Le sel de lithium peut être LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 et LiCF_3SO_3 . Comme solvant organique on peut citer le carbonate d'éthylène (désigné souvent par la suite EC), le carbonate de propylène (désigné souvent par la suite PC), le carbonate de diméthyle (désigné souvent par la suite DMC), le carbonate de diéthyle (désigné souvent par la suite DEC) et le carbonate de méthyléthyle (désigné souvent par la suite MEC).

Les accumulateurs à électrolyte non aqueux qui ont d'excellentes propriétés de cycle ont récemment attiré l'attention en tant qu'accumulateurs de grandes dimensions pour véhicules électriques et systèmes de stockage d'électricité à usage domestique.

Dans un accumulateur à ion lithium, le lithium est en général précipité à la surface de l'anode de celui-ci sous la forme d'aiguilles et ces aiguilles percent parfois le séparateur placé entre la cathode et l'anode lorsque l'accumulateur est placé en surcharge, lorsque l'intensité de charge est trop importante ou dans des cas similaires, si bien que des courts-circuits peuvent être facilement provoqués. Il en résulte que l'accumulateur à ion lithium peut éclater ou s'enflammer. De plus, une surcharge peut provoquer la décomposition de l'électrolyte, si bien que la durée de vie de cycle de l'accumulateur à ion lithium peut être réduite. D'un autre côté, une décharge trop poussée de l'accumulateur provoque la dissolution du revêtement de matière active d'électrode sur un conducteur, si bien que la durée de vie de cycle de l'accumulateur à ion lithium est fortement réduite. Pour éviter de tels problèmes, des accumulateurs à ion lithium sont équipés d'un dispositif de sécurité pour empêcher une surcharge et une décharge trop poussée.

Un solvant organique incluant un carbonate linéaire qui a une faible viscosité, par exemple, un mélange de carbonate cyclique comme le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène avec un carbonate linéaire, est couramment employé comme solvant organique dans le but d'améliorer les propriétés à basse température et les caractéristiques de cycle d'un accumulateur à ion lithium. Les accumulateurs à ion lithium de l'art antérieur qui utilisent un solvant comme ceux qui sont mentionnés plus haut souffrent d'un problème de sûreté. Le problème de sûreté réside en ce que les accumulateurs chargés

sont brisés par les gaz formés par la décomposition du solvant dans les accumulateurs et ensuite enflammés, en raison d'une haute température de l'accumulateur à ion lithium provoquée par une intensité importante, par exemple, lors de la formation des courts-circuits mentionnés plus haut, de la formation de courts-circuits artificiels dans le test du clou ou dans des cas similaires. L'une des causes de ce problème est que le carbonate linéaire a un bas point d'ébullition et une pression de vapeur élevée, une autre cause est qu'une surface exposée ou surface réactionnelle active d'une fracture du cristal de graphite dans l'anode favorise la décomposition du solvant, en particulier une décomposition électrolytique du carbonate de propylène qui conduit à la production de gaz, en d'autres termes, joue le rôle de catalyseur dans la décomposition et une dernière cause est que si l'anode a une capacité nominale insuffisante, le lithium va alors précipiter à l'anode.

Les accumulateurs à ion lithium de l'art antérieur ont une conductivité électrique insatisfaisante ainsi que de médiocres caractéristiques de cycle. On a donc besoin d'accumulateurs ayant de bonnes caractéristiques de cycle ainsi qu'une haute stabilité sous une charge élevée, c'est-à-dire ayant une haute capacité de charge-décharge sous une intensité importante.

Pour améliorer la conductivité des électrodes, en particulier de l'anode, on ajoute aux électrodes une petite quantité d'additifs pour améliorer la conductivité. Cette addition, cependant, abaisse la quantité relative de matières actives dans une électrode, ce qui conduit à une diminution de la capacité de l'accumulateur. De plus, la demanderesse a trouvé que cette addition par elle-même augmente le manque de sûreté de l'accumulateur. On considère que la raison en est la suivante. Les matériaux destinés à améliorer la conductivité ont un très grand rapport de surface spécifique qui est très différent de celui des fibres de carbone développées en phase vapeur. En conséquence, l'addition d'une très petite quantité de ces matériaux à une électrode augmentera le rapport de surface spécifique moyen de la matière active de l'électrode.

Le principal objet de la présente invention est de résoudre un problème entraîné par l'emploi d'un carbonate linéaire comme le carbonate de diméthyle (désigné souvent par la suite DMC) et le

carbonate de diéthyle (désigné souvent par la suite DEC) comme l'un des constituants du mélange solvant et de fournir un accumulateur à électrolyte non aqueux ayant d'excellentes caractéristiques de sûreté et de charge.

5 Le deuxième objet de la présente invention est de fournir un accumulateur à électrolyte non aqueux ayant une longue durée de vie.

Le troisième objet de la présente invention est de fournir un accumulateur à électrolyte non aqueux qui présente une haute sûreté en raison de la prévention de la décomposition du solvant.

10 Le quatrième objet de la présente invention est de fournir un accumulateur à électrolyte non aqueux qui n'éclate pas et ne s'enflamme pas.

Le cinquième objet de la présente invention est de fournir un accumulateur à électrolyte non aqueux utilisant une électrode hautement
15 électroconductrice ayant de bonnes caractéristiques de cycle et une haute stabilité sous une charge supérieure, c'est-à-dire une haute capacité même pour lors de charge-décharge sous une intensité importante.

La demanderesse a trouvé que les caractéristiques de
20 charge d'un accumulateur à électrolyte non aqueux sont améliorées lorsque le graphite choisi est constitué par des fibres de carbone développées en phase vapeur, puis par le choix de fibres de carbone développées en phase vapeur dotées de propriétés spéciales parmi celles choisies, par le réglage de la densité de tassement des fibres de carbone
25 développées en phase vapeur dans une électrode dans une gamme particulière, le choix des substances pour l'électrolyte, etc. Elle a trouvé de plus que la sûreté d'un accumulateur à électrolyte non aqueux est influencée par les propriétés des fibres de carbone développées en phase vapeur, la densité de tassement des fibres de carbone développées en
30 phase vapeur dans une électrode, le rapport de la capacité de la cathode à celle de l'anode.

Un aspect de la présente invention concerne un accumulateur à électrolyte non aqueux comprenant une anode faite d'un corps compacté de fibres de carbone développées en phase vapeur,
35 graphitisées, ayant une aire superficielle spécifique d'au maximum $5 \text{ m}^2/\text{g}$

et un rapport d'aspect moyen de 2 à 30, ayant une densité de tassement de 1,2 à 2,0 g/cm³, une cathode faite d'un oxyde complexe contenant du lithium et un électrolyte comprenant un mélange solvant d'un carbonate cyclique et d'un carbonate linéaire contenant un sel de lithium.

5 Un autre aspect de la présente invention est un accumulateur à électrolyte non aqueux comprenant une anode faite de fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées ayant une aire superficielle spécifique d'au maximum 5 m²/g et un rapport d'aspect moyen de 2 à 30, une cathode faite d'un oxyde complexe contenant du
10 lithium et un électrolyte comprenant un mélange solvant d'un carbonate cyclique et d'un carbonate linéaire contenant un sel de lithium, dans lequel la capacité nominale de l'anode est supérieure à celle de la cathode.

La présente invention est illustrée en référence à la figure 1 qui est un graphique montrant une relation entre l'intensité et la capacité
15 de décharge dans les tests de cycles de charge-décharge selon les exemples 1, 2, 3 et 6.

Description détaillée des modes de réalisation préférés.

(1) Anode

20 L'anode utilisée dans l'accumulateur à électrolyte non aqueux peut avoir un corps compacté comprenant des fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées pressées.

De plus, l'anode peut de préférence être formée à partir d'un corps compacté comprenant un conducteur électrique revêtu de matières
25 actives, les matières actives formant une couche de matière active sur la surface du conducteur. Les matières actives sont constituées des fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées liées les unes aux autres par un liant.

(1-1) Fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées

30 Les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées utilisées pour une anode suivant la présente invention ont une aire superficielle spécifique d'au maximum 5 m²/g, de préférence d'au plus 3 m²/g, plus avantageusement d'au plus 2 m²/g. Si l'aire superficielle

spécifique dépasse $5 \text{ m}^2/\text{g}$, les objets de la présente invention ne peuvent pas être atteints et le rendement de charge-décharge et/ou la durée de vie de cycle sont réduits au point que l'accumulateur ne peut pas être utilisé en pratique. En d'autres termes, si les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées ont une aire superficielle spécifique ne dépassant pas $5 \text{ m}^2/\text{g}$, elles supportent avantageusement une comparaison avec un graphite en forme de plaque, un graphite sphérique comme des microbilles de mésocarbone et une fibre de mésocarbone. La raison en est la suivante. Une fibre de carbone développée en phase vapeur graphitisée présente des réseaux tubulaires de configurations hexagonales de carbone, réseaux disposés en couches de façon concentrique à l'axe de la fibre comme les anneaux de croissance d'un arbre. Une fibre de carbone développée en phase vapeur graphitisée qui a été coupée de façon à présenter un rapport d'aspect de 2 à 30 présente des parties exposées de fracture du cristal de graphite, ou des configurations de carbone, seulement à ses deux extrémités, ce qui diminue la fonction de catalyse de l'électrolyse du solvant de la fibre. D'un autre côté, lorsque du graphite en plaque est utilisé, toutes ses faces constituent des parties exposées de fracture du cristal de graphite et lorsque d'autres formes de graphite sont utilisées, la quasi-totalité de la surface constitue des parties exposées. Ces graphites nuisent donc à la sûreté.

De plus, si l'aire superficielle spécifique des fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées est au maximum de $5 \text{ m}^2/\text{g}$, l'accélération ou la catalyse de la décomposition du solvant par la surface de fracture exposée du cristal de graphite, c'est-à-dire l'aire de réaction active de fracture de l'anode peut être dans une large mesure prévenue.

Lorsque l'aire superficielle spécifique dépasse $5 \text{ m}^2/\text{g}$, si les deux électrodes sont mises en court-circuit, il peut être émis une grande quantité de fumées blanches au point de briser le couvercle de la cathode.

Au contraire, si l'aire superficielle spécifique est au maximum de $5 \text{ m}^2/\text{g}$, la quantité de fumées peut être fortement diminuée, si bien que l'on peut empêcher le couvercle de se briser.

De plus, lorsqu'une fibre de carbone développée en phase vapeur graphitisée est utilisée avec une densité de tassement spécifique,

la conductivité de l'anode augmente. L'addition de matières pour améliorer la conductivité, comme du noir d'acétylène, qui est un noir de carbone hautement conducteur ayant une aire superficielle spécifique remarquablement élevée, n'est pas nécessaire, ce qui conduit à une
5 notable augmentation de la sûreté de l'accumulateur.

L'aire superficielle spécifique peut être déterminée par la méthode BET.

Le rapport d'aspect moyen des fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées est dans la gamme de 2 à 30,
10 de préférence de 3 à 20, plus avantageusement de 5 à 15. Si le rapport d'aspect moyen est dans la gamme spécifiée, les objets de la présente invention peuvent alors être bien atteints. En d'autres termes, si le rapport d'aspect moyen dépasse 30, il apparaît alors un inconvénient en ce que l'électrode ne peut pas être mise sous forme de feuille et que la
15 densité de tassement de l'anode est abaissée, ce qui conduit à une détérioration des caractéristiques de charge et de sûreté. Si le rapport d'aspect moyen est inférieur à 2, l'aire superficielle spécifique est alors supérieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui ne convient pas.

Si le rapport d'aspect moyen est dans la gamme de 2 à 30,
20 les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées sont mises en contact les unes avec les autres au point que l'électrode elle-même peut avoir une conductivité électrique élevée. Ceci entraîne l'absence de grande différence de potentiel entre le collecteur de courant et la surface de l'électrode même lorsqu'une forte intensité circule sous une
25 charge élevée. C'est-à-dire qu'une charge-décharge uniforme entre le noyau et la surface de l'électrode est possible, si bien que la capacité de charge et la capacité de décharge sont augmentées. La présente invention peut donc fournir un accumulateur à électrolyte non aqueux présentant une haute capacité de charge-décharge sous une intensité
30 importante.

Si le rapport d'aspect moyen est inférieur à 2, la résistance de contact est si grande que la conductivité électrique est diminuée. Si le rapport d'aspect moyen dépasse 30, la densité de tassement est alors réduite, si bien que la conductivité électrique de l'électrode diminue.
35 Lorsque le rapport d'aspect moyen est inférieur à 2 ou dépasse 30, la

conductivité électrique de l'électrode diminue, ce qui aboutit à une diminution de la performance de l'accumulateur. Comme cela est mentionné plus haut, dans l'art antérieur, des matières destinées à améliorer la conductivité doivent être ajoutées pour augmenter la conductivité de l'électrode. Lorsque le rapport d'aspect moyen est à l'intérieur de la gamme, la conductivité électrique de l'électrode elle-même devient plus importante. L'addition de matières destinées à améliorer la conductivité peut donc être évitée et un accumulateur à électrolyte non aqueux de sûreté améliorée peut être fourni.

Les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées ont normalement un diamètre moyen de 1 à 10 μm , de préférence de 2 à 5 μm . Le diamètre moyen dans la gamme de 1 à 10 μm permet de disperser facilement les fibres avec un liant dans un solvant organique et de mettre facilement les fibres en contact les unes avec les autres. Ceci entraîne une augmentation de la conductivité de l'anode pour une densité de tassement spécifique et l'inutilité d'une addition de noir de carbone qui est un matériau servant à améliorer la conductivité, par exemple, d'un noir d'acétylène. De façon surprenante, la conductivité de l'anode suivant la présente invention est supérieure à celle d'une anode préparée à partir d'autres graphites avec une addition de matières destinées à améliorer la conductivité. L'anode de l'invention ne présente pas d'augmentation d'aire superficielle spécifique due à l'addition de ces matières. Ces deux avantages conduisent à une augmentation de la sûreté de l'accumulateur à électrolyte non aqueux.

Le rapport d'aspect moyen des fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées est déterminé par prise de microphotographies électroniques d'un millier d'échantillons de fibres de carbone choisis de façon statistique, mesure de la longueur et du diamètre des fibres de carbone choisies, en supposant que ces fibres de carbone soient de forme tubulaire, calcul du rapport d'aspect à partir de la longueur et du diamètre pour chaque échantillon, et calcul de la moyenne des mille rapports d'aspect calculés. Le diamètre moyen des fibres de carbone est déterminé par mesure du diamètre des fibres de carbone choisies et calcul de la moyenne des mesures effectuées sur mille échantillons.

Les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées utilisées dans la présente invention ont une structure de cristal de graphite développée à un degré élevé et ont normalement une distance de réseau du graphite (d_{002}), qui est la distance entre des réseaux adjacents, d'au plus 0,338nm, de préférence d'au plus 0,337 nm, plus avantageusement de 0,3355 à 0,3365 nm, en raison du degré de développement d'un réseau de graphite présentant un motif de cycles hexagonaux multiples.

De plus, les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées utilisées dans la présente invention ont une épaisseur des réseaux de graphite en couches, c'est-à-dire une épaisseur du cristallite (L_c), normalement d'au moins 40 nm, de préférence de 60 nm, plus avantageusement de 80 nm.

Les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées ayant une distance de réseau du graphite de plus de 0,338nm, ou une épaisseur du cristallite de graphite de moins de 40 nm, ne permettent pas d'intercaler une quantité suffisante d'ions lithium, et en conséquence présentent parfois des inconvénients lorsqu'elles sont utilisées comme anode pour des accumulateurs à ion lithium.

La distance de réseau du graphite et l'épaisseur du cristallite peuvent être déterminées par la méthode "Gakushinhou" qui est proposée par la Japan Society for the Promoting of Science et est décrite à la page 55 de "Tanso Gijutsu (Carbon Technology) I", publié par Kagaku Gijutsu Shuppansha, 1970.

Les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées utilisées selon la présente invention ont une densité de spin de préférence dans la gamme d'au maximum 8×10^{18} spins/g, plus avantageusement d'au maximum 7×10^{18} spins/g, déterminée par la méthode d'absorption de résonance de spin électronique.

Les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées spécifiées par la présente invention peuvent de préférence être produites par fracture de fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées de départ sous une forme obtenue par application d'une force de choc élevée ou par pressage des fibres de carbone sous une pression hydrostatique.

Les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées peuvent être produites par graphitisation de fibres de carbone obtenues par développement en phase vapeur.

Les fibres de carbone développées en phase vapeur peuvent être produites par un procédé de développement en phase vapeur.

Spécifiquement, les fibres de carbone développées en phase vapeur peuvent être produites par les procédés décrits dans JP-A-57-107320, JP-A-57-117622, JP-A-58-156512, JP-A-58-180615, JP-A-60-185818, JP-A-60-224815, JP-A-60-231821, JP-A-61-132630, JP-A-61-132600, JP-A-61-132663, JP-A-61-225319, JP-A-61-225322, JP-A-61-225325, JP-A-61-225327, JP-A-61-225328, JP-A-61-275425, JP-A-61-282427 et JP-A-5-222619.

Les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées peuvent être produites par traitement à chaud des fibres de carbone développées en phase vapeur de départ à une température dans la gamme d'au moins 2000°C, de préférence de 2000 à 3000°C.

De fines fibres de carbone développées en phase vapeur dont le diamètre n'excède pas 70 nm présentent parfois un développement suffisant de cristaux de graphite ou de configurations de carbone lorsqu'elles sont produites selon les procédés cités ci-dessus.

Normalement, l'atmosphère pour le traitement à chaud peut être un gaz inerte et la durée du traitement à chaud peut être de 5 minutes ou plus.

(1-2) Liant

Comme liant utilisé, on peut citer une résine fluorée comme un poly(fluorure de vinylidène) et un polytétrafluoroéthylène, une polyoléfine comme un polyéthylène et un polypropylène et leurs copolymères.

30

(1-3) Conducteur électrique

Le conducteur électrique utilisé doit de préférence être fait d'un matériau ayant pour fonction de supporter les électrodes, d'être résistant aux agents chimiques et d'être stable chimiquement et électriquement. Il peut être normalement fait d'un métal comme le

35

cuivre, l'aluminium et le fer, en particulier de préférence le cuivre et l'aluminium. Normalement, le cuivre est préféré pour le conducteur de l'anode et l'aluminium est plus avantageux pour celui de la cathode. La forme du conducteur varie en fonction de celle des accumulateurs, mais elle est normalement une feuille mince.

(1-4) Procédé pour la production de l'anode

Un procédé pour la production de l'anode utilisée dans la présente invention comprend la dispersion préalable des fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées avec le liant dans le solvant organique, puis le revêtement de la surface du conducteur électrique avec la dispersion résultante et le séchage et le pressage du conducteur revêtu. L'anode ainsi obtenue comprend la matière active qui est appliquée et compactée sur la surface du conducteur électrique.

Le solvant utilisé est de préférence un solvant polaire, en particulier de préférence un solvant polaire non aqueux comme la N-méthyl-2-pyrrolidone. La dispersion a une viscosité de 20 à 70 dPa.s, de préférence de 25 à 60 dPa.s, plus avantageusement de 35 à 50 dPa.s ajustée avec le solvant.

Lorsque la dispersion est appliquée sur le conducteur électrique, l'épaisseur et l'aire superficielle du revêtement varient en fonction de la taille des accumulateurs. Des méthodes de revêtement telles qu'à la brosse, par immersion, enduction par un enducteur ou pulvérisation peuvent être convenablement adoptées.

Après application de la dispersion sur le conducteur électrique, le revêtement est séché. L'atmosphère de séchage peut de préférence être une atmosphère désoxydée ayant une teneur en oxygène d'au maximum 100 ppm, de préférence d'au maximum 80 ppm et plus avantageusement d'au maximum 50 ppm. L'atmosphère désoxydée est préférée puisque l'oxydation du conducteur électrique est inhibée même à haute température. Le temps de séchage dans l'atmosphère désoxydée est normalement dans la gamme de 5 à 60 minutes, de préférence de 10 à 40 minutes. La température de séchage est normalement de 100 à 180°C, de préférence de 120 à 160°C.

Le conducteur électrique revêtu d'une dispersion et séché

est pressé. L'appareil de pressage utilisé peut être une machine à presser ou une machine à presser à cylindres. Lorsqu'une machine à presser à cylindres est utilisée, le pressage doit de préférence être fait avec un espace libre de 40 à 60% de l'épaisseur de la couche de matière active de l'anode.

La densité de tassement du produit compact ainsi pressé est comprise dans la gamme de 1,2 à 2,0 g/cm³, de préférence de 1,4 à 2,0 g/cm³, plus avantageusement de 1,5 à 1,8 g/cm³. Si la densité de tassement est inférieure à 1,2 g/cm³, la conductivité électrique de l'électrode devient plus faible et il n'est pas possible de profiter suffisamment des avantages de l'accumulateur du point de vue des caractéristiques de charge et de sûreté. D'un autre côté, si la densité de tassement est dans la gamme de 1,2 à 2,0 g/cm³, l'objet de la présente invention peut alors être réalisé suffisamment.

La couche de matière active d'anode de la présente invention est constituée des fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées liées les unes aux autres par le liant. La proportion des fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées dans la couche de matière active d'anode est normalement de 85 à 97%, de préférence de 87 à 95% de la couche de matière active d'anode.

(2) Cathode

La cathode utilisée pour l'accumulateur à électrolyte non aqueux de la présente invention est constituée d'un oxyde complexe contenant du lithium. Des cathodes préférées sont formées par revêtement d'un conducteur électrique avec une couche de matière active comprenant un oxyde complexe contenant du lithium et un matériau inorganique électroconducteur dispersé dans un liant.

Comme oxyde complexe contenant du lithium, on peut citer des oxydes composites contenant du lithium et au moins un métal choisi dans le groupe consistant en Groupes 3B, 6A, 7A et 8 du tableau périodique. Un oxyde complexe contenant du lithium préféré est au moins l'un de ceux choisis dans le groupe consistant en LiMn₂O₄ et un oxyde complexe de lithium représenté par la formule générale suivante :



dans laquelle M est l'aluminium, le manganèse, le chrome, le cobalt ou le fer et X est un nombre réel compris entre 0 et 1.

On préfère en particulier le cobaltate de lithium (LiCoO_2), le manganate de lithium (LiMn_2O_4) et le nickelate de lithium (LiNiO_2). Les oxydes composites contenant du lithium peuvent être utilisés seuls ou en combinaison.

Le matériau inorganique électroconducteur peut être, par exemple, du noir d'acétylène et du graphite artificiel, un noir de carbone dénommé KETJENBLACK et produit par KETJENBLACK INTERNATIONAL Inc., ou des fibres de carbone développées en phase vapeur.

Le matériau liant et le matériau inorganique électroconducteur peuvent être les mêmes que ceux qui sont utilisés pour l'anode et ces matériaux utilisées pour l'anode et ces matériaux utilisés pour l'anode et la cathode peuvent être identiques ou différents les uns des autres.

La cathode peut être produite par dispersion préalable de l'oxyde complexe contenant du lithium comme matière active et du liant dans le solvant organique, puis revêtement de la surface du conducteur électrique avec la dispersion résultante, puis séchage et pressage du conducteur revêtu. La forme de la cathode n'est pas particulièrement limitée.

Le solvant peut être le même que celui utilisé pour l'anode, de préférence un solvant comme la N-méthyl-2-pyrrolidone. Lors de la dispersion de l'oxyde complexe contenant du lithium dans le solvant, la proportion d'oxyde complexe contenant du lithium par rapport au solvant est normalement dans la gamme de 50 à 70% en poids, de préférence de 55 à 65% en poids. Le solvant utilisé pour la cathode peut être le même ou différent de celui utilisé pour l'anode.

L'épaisseur et l'aire superficielle de la matière active appliquée, le procédé d'enduction, le procédé de séchage et le procédé de pressage peuvent être les mêmes que ceux utilisés pour produire l'anode.

La matière active de la cathode comprend l'oxyde complexe contenant du lithium, un matériau inorganique électroconducteur et le liant. La proportion d'oxyde complexe contenant du lithium est

normalement dans la gamme de 80 à 95% en poids, de préférence de 85 à 92% en poids du poids total de la matière active de la cathode. La proportion de matériau inorganique électroconducteur est normalement dans la gamme de 15 à 3% en poids, de préférence de 8 à 4% en poids du poids total de la matière active de la cathode.

Le conducteur à enduire par la dispersion est normalement une feuille de métal, de préférence de l'aluminium.

Le procédé de séchage n'est pas particulièrement limité et peut être choisi en fonction de diverses conditions et exigences.

La cathode est avantageusement formée de façon à avoir une densité de tassement de 2,2 à 3,5 g/cm³, de préférence de 2,5 à 3,3 g/cm³.

(3) Production d'accumulateurs

L'accumulateur de la présente invention peut être produit avec une anode, une cathode et un électrolyte non aqueux.

L'électrolyte non aqueux contient un sel de lithium. La concentration en sel de lithium est normalement dans la gamme de 0,8 à 2,0 moles/l, de préférence de 1 à 1,8 moles/l et plus avantageusement de 1 à 1,6 moles/l. Si la concentration en sel de lithium est comprise dans la gamme mentionnée ci-dessus, l'objet de la présente invention peut alors être atteint de façon satisfaisante, et de bonnes caractéristiques de cycle peuvent être avantageusement observées à hautes et basses températures.

Comme sel de lithium, on peut se référer par exemple à LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆ et LiCF₃SO₃. Ces sels de lithium peuvent être utilisés seuls ou en combinaison. Parmi ces sels, LiPF₆ est utilisé de préférence.

Le solvant pour l'électrolyte non aqueux est un mélange de carbonate cyclique et de carbonate linéaire.

Le carbonate cyclique peut être le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de butylène, etc., qui peut être utilisé seul ou en combinaison. Le carbonate linéaire peut être le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de méthyléthyle, etc., qui peut être utilisé seul ou en combinaison. Par

exemple, cette combinaison peut comprendre le carbonate d'éthylène et le carbonate de diméthyle, le carbonate d'éthylène et le carbonate de diéthyle, le carbonate d'éthylène, le carbonate de diméthyle et le carbonate de diéthyle, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène et le carbonate de diméthyle, ou le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène et le carbonate de diéthyle, etc.

Ces mélanges solvants peuvent comprendre une quantité d'additifs qui ne nuise pas à l'objet de la présente invention.

Le rapport de mélange en volume du carbonate d'éthylène, du carbonate de propylène et du carbonate de diéthyle peut être dans la gamme de 2 à 5/0,5 à 3,0/2,5 à 7,5. Le rapport de mélange en volume du carbonate d'éthylène, du carbonate de propylène et du carbonate de diméthyle peut être dans la gamme de 2 à 5/1 à 3/2 à 7.

Le mélange solvant contenant ces trois composants ou plus permet d'atteindre de façon satisfaisante l'objet de la présente invention et une conductivité ionique supérieure peut être avantageusement obtenue même à une température inférieure.

Dans l'accumulateur à électrolyte non aqueux de la présente invention, la capacité nominale de l'anode est ajustée de telle sorte qu'elle est supérieure à celle de la cathode. La capacité nominale peut être calculée à partir de la capacité de charge par unité de poids de matière active de l'électrode mesurée dans une pile du type à trois électrodes ou une pile en forme de pièce de monnaie avec du lithium métallique utilisé comme électrode de référence ou électrode opposée et de la quantité totale de la matière active. En supposant que la capacité nominale de la cathode soit d'une unité, celle de l'anode doit avantageusement être ajustée à une valeur comprise entre plus de 1 et 1,6, de préférence entre 1,05 et 1,4, pour fournir un accumulateur à électrolyte non aqueux ayant une sûreté améliorée.

La capacité nominale de la cathode est basée sur la quantité totale d'ions lithium contenue dans la cathode, qui absorbe ou relâche les ions lithium, lorsque l'oxyde complexe contenant du lithium a la structure d'un spinelle. Des exemples d'oxyde complexe contenant du lithium ayant la structure d'un spinelle sont LiMnO_2 , etc. D'un autre côté, lorsque l'oxyde complexe contenant du lithium n'a pas la structure

d'un spinelle, la capacité nominale de la cathode est basée sur moitié de la quantité d'ions lithium contenue dans la cathode. Si la quantité totale d'ions lithium contenue dans la cathode est relâchée par la cathode, la structure cristalline de l'oxyde complexe contenant du lithium n'ayant pas la structure d'un spinelle peut être détruite, ce qui conduit à une détérioration des caractéristiques de cycle de l'accumulateur au lithium. Pour cette raison, la tension d'interruption lors de la charge et de la décharge doit être ajustée en conséquence. Des exemples d'oxyde complexe contenant du lithium n'ayant pas la structure d'un spinelle sont LiCoO₂, LiNiO₂, etc.

En ce qui concerne l'anode, la capacité nominale de l'anode peut être basée sur une capacité théorique, c'est-à-dire 372 mAh/g, 372 mAh pour un gramme de carbone dans l'anode, lorsque la matière active de l'anode est complètement graphitisée. Si la matière active de l'anode n'est pas complètement graphitisée, la capacité nominale de l'anode est déterminée par mesure de la capacité par une charge avec une faible intensité ne dépassant pas 10 mAh/g jusqu'à une tension d'interruption prédéterminée.

Lorsque du nickellate de lithium (LiNiO₂) est utilisé comme matière active de la cathode, l'utilisation du mélange solvant de carbonate cyclique et de carbonate linéaire permet une réduction du rendement de charge-décharge dans le premier cycle à 50 - 70% et fournit un accumulateur à électrolyte non aqueux présentant une réduction de la détérioration de la capacité de décharge.

De plus, dans l'accumulateur à électrolyte non aqueux de la présente invention, la tension d'interruption de charge est avantageusement limitée à 4,1 V pour fournir une plus longue durée de vie à l'accumulateur. La tension d'interruption de charge est la limite supérieure de la tension pendant le processus de charge.

L'accumulateur à électrolyte non aqueux de la présente invention peut comprendre un accumulateur en forme de bouton, un accumulateur cylindrique, un accumulateur rectangulaire, un accumulateur en forme de pièce de monnaie, etc.

L'accumulateur cylindrique peut être produit de la façon suivante.

L'anode et la cathode telles qu'elles sont mentionnées plus haut sont enroulées sous forme d'un rouleau avec mise en place entre l'anode et la cathode d'un séparateur constitué d'une feuille poreuse de polypropylène. Le rouleau enroulé résultant est placé dans un récipient cylindrique pour accumulateur. Un fil conducteur d'anode est soudé au fond du récipient. Ensuite, un fil conducteur de cathode est soudé sur un couvercle de cathode comprenant une plaque de rupture de sécurité, un couvercle de fermeture et un joint. L'électrolyte est placé dans le récipient et le couvercle de cathode est calfaté sur l'ouverture du récipient qui joue le rôle d'anode. L'accumulateur est ainsi obtenu.

L'accumulateur rectangulaire peut être produit de la façon suivante. Le rouleau enroulé fabriqué de la même façon que dans le cas de l'accumulateur cylindrique est aplati et placé dans un récipient rectangulaire. Dans une variante, les cathodes et les anodes sur lesquelles sont soudés des fils conducteurs sont empilées alternativement tandis qu'un séparateur est placé entre chaque cathode et chaque anode en forme de sandwich et placées dans le récipient rectangulaire.

La présente invention est davantage illustrée en référence à quelques exemples et dessins.

Exemple 1

(1) Production de fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisée pour anode

Des fibres de carbone développées en phase vapeur ayant un diamètre moyen de 2 μm et une longueur moyenne de 50 μm sont graphitisées dans une atmosphère d'argon gazeux à 2800°C pendant 30 minutes pour préparer des fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées.

Une quantité de 40 g des fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées est placée dans un hybridiseur, NHS-1, fabriqué par K.K. Nara Kikai Seisakusho et soumise à un traitement par des chocs puissants à 4000 tpm avec une vitesse périphérique de 50 m/s pendant 2 minutes.

Les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées traitées ont une aire superficielle spécifique de 1,4 m^2/g , un

rapport d'aspect moyen de 12, un diamètre moyen de 2 μm , une distance de réseau du graphite (d_{002}) de 0,3361 nm et une épaisseur de cristallite de graphite (L_c) de 130 nm. Les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées après le traitement sont celles de la présente invention. L'aire superficielle spécifique et le rapport d'aspect moyen sont présentés dans le tableau 1.

(2) Accumulateur cylindrique

L'anode est préparée de la façon suivante. Une quantité de 30 g de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) est dissoute dans 420 ml de N-méthyl-2-pyrrolidone. La solution résultante est additionnée de 270 g de fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées pour anode obtenue dans le point (1) ci-dessus, qui sont complètement dispersées avec un disperseur ultrasonique. Une feuille faite de cuivre de 10 μm d'épaisseur, 3 m de longueur et 200 mm de largeur est revêtue de la dispersion résultante, puis séchée et ensuite pressée pour former une électrode. L'électrode est découpée à une dimension de 39 mm de large et 450 mm de long. La densité de tassement de l'électrode est calculée comme étant de 1,60 g/cm^3 par mesure de son épaisseur et de son poids. Cette électrode est utilisée comme anode. La densité de tassement de l'anode est indiquée dans le tableau 1.

La cathode est préparée de la façon suivante. Une quantité de 20 g de PVDF est dissoute dans 350 ml de N-méthyl-2-pyrrolidone pour préparer une solution.

Ensuite, 445 g de LiCoO_2 , 20 g de graphite artificiel et 15 g de noir d'acétylène sont broyés dans un moulin à billes pour préparer un mélange.

La solution et le mélange sont mélangés et complètement dispersés avec un disperseur ultrasonique pour préparer une dispersion.

Une feuille d'aluminium de 20 μm d'épaisseur est revêtue de la dispersion sur une aire superficielle de 300 cm^2 par 15 cm .

L'électrode revêtue de la dispersion est pressée sur la feuille d'aluminium pour former une électrode et l'électrode est découpée à une dimension de 38 mm de large sur 430 mm de long. La densité de tassement de l'électrode est calculée comme étant de 3,1 g/cm^3 par mesure de son épaisseur et de son poids. Cette électrode est utilisée

comme cathode.

L'accumulateur à électrolyte non aqueux est produit de la façon suivante. La cathode et l'anode ainsi obtenues sont enroulées sous forme de rouleau avec mise en place entre l'anode et la cathode d'un séparateur constitué d'une feuille poreuse de polypropylène. La bobine obtenue sous forme de rouleau est placée dans un récipient cylindrique de 16 mm de diamètre et 50 mm de hauteur, et un fil conducteur d'anode est soudé au fond du récipient. Ensuite, un fil conducteur de cathode est soudé sur un couvercle de cathode muni d'une plaque de rupture de sécurité, d'un couvercle de fermeture et d'un joint. Un électrolyte comprenant une solution de mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC) et de carbonate de diéthyle (DEC) selon un rapport en volume EC/PC/DEC de 2/1/2 contenant 1 mole/l de LiPF_6 dissoute, est placé dans le récipient. Le couvercle de la cathode est calfaté sur l'ouverture du récipient qui joue le rôle d'anode. Un accumulateur à électrolyte non aqueux cylindrique est ainsi obtenu. Le rapport de la capacité nominale de l'anode à celle de la cathode est ajusté à 1,2 et la valeur est indiquée dans le tableau 1.

(3) Test du clou pour un accumulateur cylindrique

Un clou de 35 mm de longueur et 3 mm de diamètre est enfoncé à une vitesse de 50 mm/min à travers la paroi latérale de l'accumulateur cylindrique chargé avec une intensité de 800 mA à 4,1 V. Le résultat est indiqué dans le tableau 2.

25

(4) Test de charge-décharge à diverses intensités

Des tests de charge-décharge sont conduits à une tension de charge-décharge de 2,5 à 4,1 V et pour chaque intensité de 800 mA, 1600 mA, 2400 mA et 3200 mA. Les résultats sont fournis dans le tableau 3 et dans la figure 1.

30

Exemple 2

(1) Production de fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisée pour anode

35

Une quantité de 30 g des mêmes fibres de carbone

développées en phase vapeur graphitisées non coupées décrites dans l'exemple 1 est pressée à une pression de 1000 kgf/cm² au moyen d'une presse hydrostatique.

Les fibres pressées ont une aire superficielle spécifique de 2,4 m²/g, un rapport d'aspect moyen de 8, un diamètre moyen de 2 µm, une distance de réseau du graphite (d_{002}) de 0,3361 nm et une épaisseur du cristallite de graphite (L_c) de 130 nm. Les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées pressées sont celles de la présente invention pour une anode. L'aire superficielle spécifique et le rapport d'aspect moyen sont présentés dans le tableau 1.

(2) Accumulateur cylindrique

L'anode est préparée essentiellement de la même façon que celle décrite dans l'exemple 1. La densité de tassement de l'électrode est de 1,80 g/cm³. La densité de tassement de l'anode est indiquée dans le tableau 1.

La cathode est préparée de la façon indiquée dans l'exemple 1, sauf que du LiMn₂O₄ est utilisé à la place du LiCoO₂ et que la densité de tassement est de 2,9 g/cm³.

L'accumulateur à électrolyte non aqueux est produit de la façon décrite dans l'exemple 1 avec l'anode ci-dessus, la cathode ci-dessus et le même électrolyte que celui de l'exemple 1. Le rapport de la capacité nominale de l'anode à celle de la cathode est ajusté à 1,1 et la valeur est indiquée dans le tableau 1.

Le même test du clou et le même test de charge- décharge que ceux de l'exemple 1 sont conduits. Les résultats sont fournis dans les tableaux 2 et 3 et dans la figure 1.

Exemple 3

(1) Production de fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisée pour anode

Des fibres de carbone développées en phase vapeur ayant un diamètre moyen de 4 µm et une longueur moyenne de 50 µm sont graphitisées dans une atmosphère d'argon gazeux à 2800°C pendant 30 minutes pour préparer des fibres de carbone développées en phase

vapeur graphitisées.

Une quantité de 40 g des mêmes fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées est placée dans un hybridiseur NHS-1, fabriqué par K.K. Nara Kikai Seisakusho, et soumise à un traitement par des chocs puissants à 8000 tpm avec une vitesse périphérique de 100 m/s pendant 10 minutes.

Les fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées traitées ont une aire superficielle spécifique de $7,0 \text{ m}^2/\text{g}$, un rapport d'aspect moyen de 1,2, un diamètre moyen de $4 \text{ }\mu\text{m}$, une distance de réseau du graphite (d_{002}) de $0,3370 \text{ nm}$ et une épaisseur du cristallite de graphite (L_c) de 60 nm . L'aire superficielle spécifique et le rapport d'aspect moyen sont montrés dans le tableau 1.

(2) Accumulateur cylindrique

Une anode est préparée essentiellement de la même façon que celle décrite dans l'exemple 1. La densité de tassement de l'anode est de $1,1 \text{ g/cm}^3$. La densité de tassement est indiquée dans le tableau 1.

Un accumulateur à électrolyte non aqueux est produit de la façon décrite dans l'exemple 1 avec l'anode ci-dessus, la même cathode et le même électrolyte que ceux de l'exemple 1. Le rapport de la capacité nominale de l'anode à celle de la cathode est ajusté à 1,1 et la valeur est indiquée dans le tableau 1.

Le même test du clou et le même test de charge-décharge que ceux de l'exemple 1 sont conduits. Les résultats sont présentés dans les tableaux 2 et 3 et dans la figure 1.

Exemple 4

Un accumulateur à électrolyte non aqueux cylindrique est préparé de la façon décrite dans l'exemple 3, sauf que la densité de tassement de l'anode est modifiée et portée à $0,9 \text{ g/cm}^3$ et que le rapport de la capacité nominale de l'anode à celle de la cathode est porté à 0,6.

L'aire superficielle spécifique et le rapport d'aspect moyen des fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées coupées de cet exemple sont présentés dans le tableaux 1.

Le rapport de la capacité nominale de l'anode à celle de la

cathode est indiqué dans le tableau 1.

Le même test du clou que celui de l'exemple 3 est effectué.
Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

5 Exemple 5

Un accumulateur à électrolyte non aqueux cylindrique est préparé de la façon décrite dans l'exemple 1, sauf qu'un mélange de microbilles de mésocarbone graphitisé (désigné fréquemment ci-dessous par MCMB) ayant une taille moyenne de particules de 6 μm et du noir d'acétylène (désigné souvent ci-dessous par AB) avec un rapport pondéral de MCMB à AB de 80/10 est utilisé à la place des fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées. L'aire superficielle spécifique du mélange est de 6,0 m^2/g . La densité de tassement de l'anode est de 1,1 g/cm^3 . Le rapport de la capacité nominale de l'anode à celle de la cathode dans l'accumulateur à électrolyte non aqueux obtenu est de 0,8.

Les valeurs de l'aire superficielle spécifique, de la densité de tassement et du rapport de la capacité nominale de l'anode à celle de la cathode sont indiquées dans le tableau 1.

Le même test du clou que celui de l'exemple 1 est effectué.
Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

Exemple 6

Un accumulateur à électrolyte non aqueux cylindrique est produite de la façon décrit dans l'exemple 1, sauf que des microbilles de mésocarbone graphitisé ayant une taille moyenne de particules de 6 μm sont utilisées à la place des fibres de carbone développées en phase vapeur graphitisées.

Le même test de charge-décharge que celui de l'exemple 1 est effectué. Les résultats sont présentés dans le tableau 3 et la figure 1.

TABLEAU 1

5		Aire superficielle spécifique (m ² /g)	Rapport d'aspect	Densité de tassement d'anode (g/cm ³)	Rapport de la capacité nominale de l'anode à celle de la cathode
	Ex. 1	1,4	12	1,6	1,2
	Ex. 2	2,4	8	1,8	1,1
10	Ex. 3	7,0	1,2	1,1	1,1
	Ex. 4	7,0	1,2	0,9	0,6
	Ex. 5	6,0	-	1,1	0,8

TABLEAU 2

15		Rupture du couvercle d'électrode positive	Inflammation	Fumée
	Ex. 1	non	non	non
	Ex. 2	non	non	non
20	Ex. 3	oui	non	non
	Ex. 4	oui	oui	oui
	Ex. 5	oui	non	oui

25

TABLEAU 3

Capacité de décharge au 50ème cycle (mAh)

	Intensité	800 mA	1600 mA	2400 mA	3200 mA
30	Ex. 1	790	780	770	755
	Ex. 2	780	770	760	750
	Ex. 3	760	740	700	620
	Ex. 6	730	700	600	420

REVENDECATIONS

1. Accumulateur à électrolyte non aqueux, qui comprend :
- une anode comprenant un corps pressé de fibres de carbone développées en phase vapeur, graphitisées, ayant une aire superficielle spécifique d'au maximum $5 \text{ m}^2/\text{g}$ et un rapport d'aspect moyen de 2 à 30, ce corps compacté ayant une densité de tassement de $1,2$ à $2,0 \text{ g/cm}^3$,
- une cathode comprenant un oxyde complexe contenant du lithium;
- et
- un électrolyte comprenant un mélange solvant d'un carbonate cyclique et d'un carbonate linéaire dans lequel est dissous un sel de lithium.
2. Accumulateur à électrolyte non aqueux suivant la revendication 1, dans lequel cet oxyde complexe contenant du lithium contient du lithium et au moins un métal choisi dans le groupe consistant en métaux des Groupes 3B, 6A, 7A et 8 du tableau périodique.
3. Accumulateur à électrolyte non aqueux suivant la revendication 1, dans lequel cet oxyde complexe contenant du lithium est choisi dans le groupe consistant en LiMn_2O_4 et un oxyde complexe de lithium représenté par la formule générale suivante :
- $$\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$$
- dans laquelle M est l'aluminium, le manganèse, le chrome, le cobalt ou le fer et X est un nombre réel de 0 à 1.
4. Accumulateur à électrolyte non aqueux qui comprend :
- une anode formée d'un corps pressé de fibres de carbone développées en phase vapeur, graphitisées, ayant une aire superficielle spécifique d'au maximum $5 \text{ m}^2/\text{g}$ et un rapport d'aspect moyen de 2 à 30,
- une cathode comprenant un oxyde complexe contenant du lithium;
- et
- un électrolyte comprenant un mélange solvant d'un carbonate cyclique et d'un carbonate linéaire dans lequel est dissous un sel de lithium;
- dans lequel la capacité nominale de cette anode est supérieure à celle de cette cathode.
5. Accumulateur à électrolyte non aqueux suivant la revendication 4, dans lequel le rapport de la capacité nominale de l'anode

à celle de la cathode est supérieur à 1 à 1,6.

6. Accumulateur à électrolyte non aqueux suivant la revendication 4, dans lequel cet oxyde complexe contenant du lithium contient du lithium et au moins un métal choisi dans le groupe consistant en Groupes 3B, 6A, 7A et 8 du tableau périodique.

7. Accumulateur à électrolyte non aqueux suivant la revendication 4, dans lequel cet oxyde complexe contenant du lithium est choisi dans le groupe consistant en LiMn_2O_4 et un oxyde complexe de lithium représenté par la formule générale suivante :



dans laquelle M est l'aluminium, le manganèse, le chrome, le cobalt ou le fer et X est un nombre réel de 0 à 1.

1/1

FIG. 1

