Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2667602 A1 2008/05/29

(21) 2 667 602

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/10/30
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2008/05/29
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2009/04/24
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2007/001803
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2008/062111
(30) Priorité/Priority: 2006/10/30 (CA2566906)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 4/58* (2006.01)

(71) Demandeurs/Applicants:
PHOSTECH LITHIUM INC., CA;
UNIVERSITE DE MONTREAL, CA

(72) Inventeurs/Inventors:
RAVET, NATHALIE, CA;
GAUTHIER, MICHEL, CA;
LAHRS, THORSTEN, CA;
LIANG, GUOXIAN, CA;
MICHOT, CHRISTOPHE, CA

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : OXYDES COMPLEXES CARBONES, PROCEDE POUR LEUR PREPARATION
(54) Title: CARBONATED COMPLEX OXIDES AND METHOD FOR MAKING THE SAME

(57) Abrégé/Abstract:
L'invention concerne un procédé pour la préparation d'un oxyde complexe carboné ayant une très faible teneur en eau, et son utilisation comme matériau de cathode. L'oxyde complexe carboné est constitué par des particu[les d'un composé $AMXO_4$ à structure olivine qui portent sur au moins une partie de leur surface un film de carbone déposé par pyrolyse. A représente Li, seul ou partiellement remplacé par au plus 10% at. de Na ou K. M représente Fe^{II}, seul ou partiellement remplacé par au plus 50% atomique d'un ou plusieurs autres métaux choisis parmi Mn, Ni et Co, et/ou par au plus 10% atomique d'un ou plusieurs métaux aliovalents ou isovalents autres que Mn, Ni ou Co, et/ou par au plus 5% atomique de Fe^{III}. XO_4 représente PO_4 seul ou partiellement remplacé par au plus 10% molaire de SO_4 et SiO_4. Ledit matériau a une teneur en eau < 1000 ppm.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
29 mai 2008 (29.05.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/062111 A3

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/58 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/001803

(22) Date de dépôt international :
30 octobre 2007 (30.10.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2566906 30 octobre 2006 (30.10.2006) CA

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **PHOSTECH LITHIUM INC.** [CA/CA]; 1475 rue Marie-Victorin, St-bruno-de-montarville, Québec J3V 6B7 (CA). **UNIVERSITE DE MONTREAL** [CA/CA]; 2900 boulevard Edouard-Montpetit, Montreal, Québec H3T 1J4 (CA).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **RAVET, Nathalie** [FR/CA]; Apt 16, 3860 Saint-Hubert, Montreal, Québec H2L 4A5 (CA). **GAUTHIER, Michel** [CA/CA]; 237, Saint-Ignace, La Prairie, Québec J5R 1E6 (CA). **LAHRS, Thorsten** [DE/CA]; 1475 rue Marie-Victorin, St-bruno-de-montarville, Québec J3V 6B7 (CA). **LIANG, Guoxian** [CA/CA]; 5340 Boulevard Laurier East, St-hyacinthe, Québec J2R 2C4 (CA). **MICHOT, Christophe** [FR/CA]; 5717 Av. Esplanade, Montreal, Québec H2T 2Z9 (CA).

(74) Mandataires : **SUEUR, Yvette** etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 23 octobre 2008

(54) Title: CARBONATED COMPLEX OXIDES AND METHOD FOR MAKING THE SAME

(54) Titre : OXYDES COMPLEXES CARBONES, PROCEDE POUR LEUR PREPARATION

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for preparing a carbonated complex oxide having a very low water content, and to the use thereof as a cathode material. The carbonated complex oxide is made of particles of an olivine-structure $AMXO_4$ compound bearing on a portion at least of their surface a carbon film deposited by pyrolysis. A is Li alone or partially replaced with at most 10 at % of Na or K. M is Fe^{II} alone or partially replaced with at most 50 at % of one or more other metals selected from Mn, Ni and Co and/or with at most 10 at % of one or more aliovalent or isovalent metals other than Mn, Ni or Co and/or with at most 5 at % of Fe^{III}. XO_4 Is PO4 alone or partially replaced with at most 10 molar % of SO_4 and SiO_4. the material has a water content lower than 1000 ppm.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé pour la préparation d'un oxyde complexe carboné ayant une très faible teneur en eau, et son utilisation comme matériau de cathode. L'oxyde complexe carboné est constitué par des particu¬ les d'un composé $AMXO_4$ à structure olivine qui portent sur au moins une partie de leur surface un film de carbone déposé par pyrolyse. A représente Li, seul ou partiellement remplacé par au plus 10% at. de Na ou K. M représente Fe^{II}, seul ou partiellement remplacé par au plus 50% atomique d'un ou plusieurs autres métaux choisis parmi Mn, Ni et Co, et/ou par au plus 10% atomique d'un ou plusieurs métaux aliovalents ou isovalents autres que Mn, Ni ou Co, et/ou par au plus 5% atomique de Fe^{III}. XO_4 représente PO4 seul ou partiellement remplacé par au plus 10% molaire de SO_4 et SiO_4. Ledit matériau a une teneur en eau < 1000 ppm.

WO 2008/062111 A3

OXIDES COMPLEXES CARBONES, PROCEDE POUR LEUR PREPARATION

La présente invention concerne un procédé pour la préparation d'oxydes complexes carbonés ayant une très faible teneur en eau, ainsi que leur utilisation comme matériau de cathode.

Durant les 20 dernières années, les batteries lithium-ion sont devenues la source d'énergie principale pour les dispositifs électroniques mobiles, grâce à leur densité d'énergie élevée et à leur grande durée de vie en cyclage. Cependant, les problèmes de sécurité liés à l'utilisation de $LiCoO_2$ pour la cathode limitent la possibilité de développer à grande échelle des batteries lithium-ions fiables. Le remplacement de $LiCoO_2$ par un phosphate de lithium et de fer comme matériau de cathode a été proposé (Cf. US-5,910,382, US-6,391,493 et US-6,514,640). Les problèmes de sécurité sont ainsi résolus, grâce à la liaison covalente P-O qui stabilise la cathode totalement chargée par rapport à la libération d'oxygène. Le phosphate $LiFePO_4$, qui a une structure olivine, présente une cinétique non optimale induite par la conductivité électronique intrinsèque faible qui résulte du fait que les polyanions PO_4 sont liés de manière covalente. Cependant, l'utilisation de particules sub-nanométriques (proposée dans US-5,910,382), de préférence sous forme de particules portant une fine couche de carbone à leur surface (comme décrit dans US-6,855,273, US-6,962,666, WO02/27823 A1 & WO02/27824 A1) a permis de développer et de commercialiser un phosphate $LiFePO_4$ portant une dépôt de carbone de grade batterie qui a une capacité élevée et qui peut fournir une puissance élevée. Le phosphate de lithium et de fer peut en outre être modifié par remplacement partiel des cations Fe par des cations métalliques isovalents ou aliovalent tels que par exemple Mn, Ni, Co, Mg, Mo, Nb, Ti, Al, Ta, Ge, La, Y, Yb, Sm, Ce, Hf, Cr, Zr, Bi, Zn, Ca et W, ou par remplacement partiel de l'oxyanion PO_4 par SiO_4, SO_4 ou MoO_4 (comme décrit dans US-6,514,640).

Les matériaux de cathode lithiés préparés à l'état déchargé sont réputés être stables à l'égard de l'oxygène. On peut citer notamment les oxydes lithiés de l'un au moins des éléments suivants : cobalt, nickel, manganèse. Cependant, les inventeurs ont remarqués que, de façon surprenante, la qualité de $LiFePO_4$ portant un dépôt de carbone, en particulier sous forme de poudre à grande surface spécifique ou sous forme de revêtement d'un collecteur pour former une cathode, pouvait se dégrader lors d'une exposition à l'air ou pendant une manipulation ou un stockage. Il en résulte une altération du produit ou une formation d'impuretés, qui peuvent ensuite exercer un effet néfaste sur la cyclabilité ou la rétention de charge de la batterie qui

contient le phosphate. La séquence de réactions qui provoque la dégradation du produit ou la formation des impuretés peut être complexe et variable, en fonction de la voie de synthèse, des modalités du dépôt de la couche de carbone par pyrolyse, de la constitution et du mode de fonctionnement de la batterie. La synthèse peut être effectuée par exemple par voie hydrothermale, à l'état solide ou à l'état fondu, chaque voie générant des impuretés spécifiques. Une dégradation fréquente est la transformation de Fe^{+2} en Fe^{+3} avec formation de produit connexes.

Le but de la présente invention était d'identifier certaines des impuretés spécifiques formées lors de la dégradation du matériau et de fournir un procédé permettant d'éviter la formation des impuretés et la dégradation de l'oxyde complexe.

Les résultats des recherches effectuées par les inventeurs ont montré d'une part que la dégradation d'un oxyde complexe (notamment $LiFePO_4$) portant un dépôt de carbone était, de manière surprenante, plus importante que celle d'un oxyde complexe sans dépôt de carbone, et qu'elle était due essentiellement à la combinaison de la présence d'espèces oxydantes (en particulier l'oxygène de l'air) et d'un taux d'humidité relativement élevé dans le milieu ambiant ou dans le milieu réactionnel. Il a été constaté en outre que l'exposition des mêmes matériaux à l'air sec provoquait une dégradation nulle ou une dégradation qui reste à un niveau suffisamment faible pour ne pas être dommageable.

Les inventeurs ont alors mis au point un procédé dans lequel l'atmosphère autour de l'oxyde complexe est contrôlée pendant toute la durée du processus de préparation, incluant même l'étape de pyrolyse et de formation de carbone conducteur, mais aussi de préférence pendant le stockage et l'utilisation, de manière à maintenir le taux d'humidité de l'oxyde complexe carboné à une valeur inférieure à 1000 ppm pendant toutes les étapes de sa préparation, de son stockage et son utilisation.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet un matériau C-$AMXO_4$, dans lequel le taux d'humidité est inférieur à 1000 ppm, c'est-à-dire un matériau stable dans le temps vis à vis de l'oxydation, un procédé pour son élaboration, ainsi qu'une électrode qui le contient et l'utilisation de cette électrode dans une batterie au lithium.

Le matériau objet de la présente invention, désigné ci-après par "matériau C-$AMXO_4$", est constitué par des particules d'un composé répondant à la formule

$AMXO_4$ qui ont une structure olivine et qui portent sur au moins une partie de leur surface un film de carbone déposé par pyrolyse, la formule $AMXO_4$ étant telle que :

- A représente Li, seul ou partiellement remplacé par au plus 10% atomique de Na ou K ;
- M représente Fe^{II}, seul ou partiellement remplacé par au plus 50% atomique d'un ou plusieurs autres métaux choisis parmi Mn, Ni et Co, et/ou par au plus 10% atomique d'un ou plusieurs métaux aliovalents ou isovalents autres que Mn, Ni ou Co, et/ou par au plus 5% atomique de Fe^{III} ;
- XO_4 représente PO_4 seul ou partiellement remplacé par au plus 10% molaire d'au moins un groupe choisi parmi SO_4 et SiO_4 ;

ledit matériau ayant une teneur en eau inférieure à 1000 ppm.

Dans le matériau de l'invention, le dépôt de carbone est un dépôt uniforme, adhérent et non poudreux. Il représente de 0,03 à 15% en poids, de préférence de 0,5 à 5% en poids par rapport au poids total du matériau.

Le matériau selon l'invention, lorsqu'utilisé comme matériau de cathode, présente au moins un plateau de décharge / charge a environ 3,4-3,5 V vs Li, caractéristique du couple Fe^{+2}/Fe^{+3}.

Le procédé selon la présente invention consiste à préparer le matériau C-$AMXO_4$ par un procédé comprenant une étape de pyrolyse d'un composé source de carbone conducteur, et il est caractérisé en ce que ledit matériau C-$AMXO_4$ est placé immédiatement après son obtention dans une atmosphère contrôlée, puis maintenu dans ladite atmophère contrôlée, ladite atmosphère contrôlée étant soit une atmosphère oxydante avec un point de rosée inférieur à -30°C, de préférence inférieur à -50°C et et plus particulièrement inférieur à -70°C, soit une atmosphère non oxydante.

Dans la suite du texte, l'expression "atmosphère contrôlée" désignera "une atmosphère non oxydante, une atmosphère oxydante avec un point de rosée inférieur à -30°C.

Dans un 1er mode de réalisation particulier, le matériau C-$AMXO_4$ est constitué par des particules d'un composé répondant à la formule $AMXO_4$ qui ont une structure olivine et qui portent sur au moins une partie de leur surface un film de carbone déposé par pyrolyse, la formule $AMXO_4$ étant telle que :

- A représente Li, seul ou partiellement remplacé par au plus 10% atomique de Na ou K ;

- M représente Fe^{II}, seul ou partiellement remplacé par au plus 50% atomique d'un ou plusieurs autres métaux choisis parmi Mn, Ni et Co, et/ou par au plus 10% atomique d'un ou plusieurs métaux aliovalents ou isovalents choisis parmi Mg, Mo, Nb, Ti, Al, Ta, Ge, La, Y, Yb, Sm, Ce, Hf, Cr, Zr, Bi, Zn, Ca et W, et/ou par au plus 5% atomique de Fe^{III} ;
- XO_4 représente PO_4 seul ou partiellement remplacé par au plus 10% molaire d'au moins un groupe choisi parmi SO_4 et SiO_4.

il est caractérisé en ce qu'il contient moins de 1000 ppm d'eau, de préférence moins de 500 ppm, plus particulièrement moins de 200 ppm.

Dans un 2ème mode de réalisation, l'oxyde complexe $AMXO_4$ contient moins de 1 000 ppm d'eau, et moins de 1 000 ppm de LiOH, de Li_3PO_4, de $Li_4P_2O_7$, de polyphosphates de lithium éventuellement hydratés ou de Li_2CO_3, de préférence moins de 500 ppm, et plus particulièrement moins de 200 ppm.

Dans un 3ème mode de réalisation autre mode de réalisation, l'oxyde complexe $AMXO_4$ contient moins de 1 000 ppm d'eau, et moins de 10 000 ppm de Fe_2O_3, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, $LiFeP_2O_7$, ou d'un composé de Fe^{+3} détectable par voie électrochimique, de préférence moins de 5 000 ppm, et plus particulièrement moins de 2 000 ppm.

Le taux d'humidité d'un matériau selon l'invention peut être mesuré à l'aide d'appareillages couramment utilisés dans l'industrie. On peut citer comme exemple le Computrac Vapor Pro L commercialisé par la société Arizona Instrument LLC (USA), ou les appareils pour la mesure d'humidité des sociétés Mettler Toledo (USA) ou Brinkmann (USA) .

Les propriétés des matériaux selon l'invention peuvent être adaptées en choisissant de manière appropriée le ou les éléments remplaçant partiellement Fe. Par exemple, dans un matériau dans lequel l'oxyde complexe répond à la formule $LiFe_{1-x-y}M'_xM''_yPO_4$, le choix de M' parmi Mn, Ni et Co permet d'ajuster les potentiel de décharge moyen du matériau de cathode. Le choix de M" parmi Mg, Mo, Nb, Ti, Al, Ca, et W permet d'ajuster les propriétés cinétiques du matériau de cathode.

Parmi les matériaux ci-dessus, ceux dans lesquels l'oxyde complexe $AMXO_4$ répond à la formule $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$, avec $0 \leq x \leq 0,5$ sont particulièrement préférés.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, l'oxyde complexe $AMXO_4$ est $LiFePO_4$ et le matériau contient moins de 1 000 ppm d'eau, et moins de

1 000 ppm de LiOH, de Li_3PO_4, de $Li_4P_2O_7$, de polyphosphates de lithium éventuellement hydratés ou de Li_2CO_3, de préférence moins de 500 ppm, et plus particulièrement moins de 200 ppm. En outre, il est préféré que le matériau contienne moins de 10 000 ppm de Fe_2O_3, de $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, de $LiFeP_2O_7$, ou d'un composé du Fe^{+3} détectable par voie électrochimique, de préférence moins de 5 000 ppm, et plus particulièrement moins de 2 000 ppm.

Dans le cadre de la présente invention, l'expression "particules" englobe aussi bien des particules élémentaires que des agglomérats de particules élémentaires. La dimension des particules élémentaires est de préférence comprise entre 10 nm et 3 µ. La dimension des agglomérats est de préférence comprise entre 100 nm et 30 µm. Ces dimensions de particules et la présence du dépôt de carbone confèrent au matériau une surface spécifique élevée, typiquement entre 5 et 100 m^2/g.

Le matériau C-$AMXO_4$ peut être préparé par divers procédés, avant d'être placé dans une atmosphère contrôlée telle que définie ci-dessus. Il peut être obtenu par exemple par voie hydrothermale, par voie thermique à l'état solide, ou par voie fondue.

Dans un mode de réalisation préféré, le procédé de l'invention est mis en œuvre en faisant réagir par mise en équilibre, thermodynamique ou cinétique, une atmosphère gazeuse avec un mélange dans les proportions requises des composés sources a), b), c) d) et e) suivants :

a) un ou plusieurs composés sources du ou des éléments formant A ;

b) une source ou plusieurs sources du ou des éléments formant M ;

c) un composé source du ou des éléments X ;

d) un composé source d'oxygène ;

e) un composé source de carbone conducteur ;

la synthèse étant effectuée en continu dans un four rotatif en contrôlant la composition de ladite atmosphère gazeuse, la température de la réaction de synthèse et le taux du composé source c) relativement aux autres composés sources a), b) d) et e), pour imposer l'état d'oxydation du métal de transition au degré de valence voulu pour la constitution du composé de type $AMXO_4$

le procédé comportant une étape de pyrolyse du composé e).

Dans ce mode de réalisation, le flux gazeux et le flux de produits solides circulent à contre-courant. Si l'atmosphère gazeuse controlée est de l'azote sec, le matériau C-$AMXO_4$ récupéré à la sortie du four contient moins de 200 ppm d'eau. Ce matériau C-$AMXO_4$ ainsi obtenu est immédiatement transféré dans une atmosphère contrôlée, telle que définie précédemment.

La teneur en eau du matériau final dépend d'une part de la teneur en eau de l'atmosphère contrôlée, et d'autre part de la durée de maintien dans ladite atmosphère. La teneur en eau du matériau augmente lorsque la durée de maintien dans l'atmosphère contrôlée augmente et lorsque la teneur en eau de l'atmosphère contrôlée augmente.

Le procédé de l'invention est particulièrement utile pour l'élaboration d'un matériau C-$LiFePO_4$ contenant moins de 1000 ppm d'eau. Pour l'élaboration de ce matériau, le composé source a) est un composé de lithium choisi par exemple dans le groupe constitué par l'oxyde ou l'hydroxyde de lithium, le carbonate de lithium, le phosphate neutre Li_3PO_4, le phosphate acide LiH_2PO_4, l'ortho, le méta ou les poly silicates de lithium, le sulfate de lithium, l'oxalate de lithium et l'acétate de lithium, ou un de leurs mélanges. Le composé source b) est un composé du fer, par exemple l'oxyde de fer III ou la magnétite, le phosphate de fer trivalent, l'hydroxyphosphate de fer et de lithium ou le nitrate de fer trivalent, le phosphate ferreux, la vivianite hydratée ou non $Fe_3(PO_4)_2$), l'acétate de fer $(CH_3COO)_2Fe$, le sulfate de fer ($FeSO_4$), l'oxalate de fer, le phosphate de fer et d'ammonium (NH_4FePO_4), ou un de leurs mélanges. Le composé source c) est un composé du phosphore, par exemple l'acide phosphorique et ses esters, le phosphate neutre Li_3PO_4, le phosphate acide LiH_2PO_4, les phosphates mono- ou di-ammonique, le phosphate de fer trivalent, le phosphate de manganèse et d'ammonium (NH_4MnPO_4). Tous ces composés sont en outre source d'oxygène et certains d'entre eux sont sources d'au moins deux éléments parmi Li, Fe et P.Le dépôt de carbone sur la surface des particules d'oxyde complexe $AMXO_4$ est obtenu par pyrolyse d'un composé source e).

La pyrolyse du composé e) peut être effectuée en même temps que la réaction de synthèse entre les composés a) à d) pour former le composé $AMXO_4$. Elle peut aussi être effectuée dans une étape consécutive à la réaction de synthèse.

Le dépôt de la couche de carbone conducteur à la surface des particules d'oxyde complexe $AMXO_4$ peut être obtenue par décomposition thermique de composés sources e) très variés. Un composé source approprié est un composé qui est à l'état liquide ou à l'état gazeux, un composé qui peut être utilisé sous forme d'une

solution dans un solvant liquide, ou un composé qui passe à l'état liquide ou gazeux au cours de sa décomposition thermique, de manière à enrober plus ou moins parfaitement les particules d'oxyde complexe.

Le composé source e) peut par exemple être choisi parmi les hydrocarbures liquides, solides ou gazeux, et leurs dérivés (en particulier les espèces polycycliques aromatiques telles que le goudron ou le brai), le pérylène et ses dérivés, les composés polyhydriques (par exemple les sucres et les hydrates de carbone, et leurs dérivés), les polymères, la cellulose, l'amidon et leurs esters et éthers, et leurs mélanges. Comme exemple de polymères, on peut citer les polyoléfines, les polybutadiènes, l'alcool polyvinylique, les produits de condensation des phénols (y compris ceux obtenus à partir de réaction avec des aldéhydes), les polymères dérivés de l'alcool furfurylique, du styrène, du divinyl-benzène, du naphtalène, du pérylène, de I'acrylonitrile, et de l'acétate de vinyle.

Lorsque le composé e) est CO ou un hydrocarbure gazeux, il est soumis à une dismutation, avantageusement catalysée par un élément métal de transition présent dans au moins un des précurseurs a) à c), ou par un composé d'un métal de transition ajouté au mélange de précurseurs.

Lorsque le composé source e) est un gaz ou un mélange de gaz tels que l'éthylène, le propylène, l'acétylène, le butane, le 1,3 butadiène, ou le 1-butène, la décomposition thermique est effectuée par craquage dans un four à une température entre 100 et 1300°C et plus particulièrement entre 400 et 1200°C, de préférence en présence d'un gaz porteur inerte. (Cf. par exemple US 2002/195591 A1 et US 2004/157126 A1) .

Le dépôt de carbone peut en outre être effectué par CVD à partir d'hydrocarbures, comme décrit dans JP 2006-302671.

Dans les divers procédés de préparation des oxydes complexes carbonés C-$AMXO_4$, certaines étapes peuvent provoquer un frittage ou une agglomération des particules. Il est donc fortement recommandé de soumettre l'oxyde complexe obtenu par la synthèse à un broyage pour assurer l'homogénéité du produit final et en contrôler la taille et éventuellement le degré de désagglomeration. Le broyage à jet, classiquement désigné par "jet milling", est un moyen commode pour contrôler les dimensions des particules et des agglomérats. Mais on a constaté qu'il générait dans certains cas une dégradation irréversible du produit. Le procédé de la présente invention est donc particulièrement utile lorsque la préparation de l'oxyde complexe destiné à former la matière active d'une cathode doit subir un broyage

pour avoir la granulométrie optimale. Le broyage est effectué dans une atmosphère contrôlée telle que définie précédemment, et sur un matériau contenant moins de 1000 ppm d'eau, tel qu'obtenu à la fin de l'étape de pyrolyse.

Dans un mode de réalisation particulier, le procédé de préparation du matériau selon l'invention comprend une étape de lavage du matériau C-$AMXO_4$ dans de l'eau chaude, par exemple à une tempéture supérieure à 60°C. Il a été constaté que le matériau obtenu ensuite par extrait du milieu aqueux (par exemple par filtration ou par centrifugation) et séchage présentait une grande stabilité lorsqu'il était utilisé comme matière active de cathode dans une batterie lithium ion. La capacité spécifique est équivalente, voire plus élevée que celle qui est obtenue avec un matériau identique contenant moins de 1000 ppm d'eau et n'ayant pas subi de lavage.

La dégradation irréversible de C-$LiFePO_4$ lorsqu'il est exposé à l'air humide, c'est-à-dire à la fois à l'oxygène et à l'eau., peut être le résultat de divers processus chimiques. Les mécanismes suivants sont donnés ci-après, mais de manière non limitative.

$LiFePO_4 + ¼\ O_2 + ½\ H_2O \rightarrow FePO_4 + LiOH$ ($LiOH$ évoluant vers $LiCO_3$)

$3\ LiFePO_4 + ¾\ O_2 + ½\ H_2O \rightarrow LiFeP_2O_7 + Fe_2O_3 + LiH_2PO_4$

$3\ LiFePO_4 + ¾\ O_2 \rightarrow Li_3Fe_2(PO_4)_3 + ½\ Fe_2O_3$

Les mécanismes de dégradation pourraient aussi impliquer des impuretés provenant de la synthèse de $LiFePO_4$, ou des impuretés produites ou modifiées pendant l'étape de pyrolyse effectuée pour déposer le carbone conducteur dans le cœur des particules ou à leur surface.

Les inventeurs ont découvert que les matériaux C-$LiFePO_4$ portant un revêtement de carbone sont plus sensibles à la dégradation par l'air humide que les matériaux $LiFePO_4$ sans carbone, en particulier lorsqu'ils ont une grande surface spécifique. Pour un matériau C-$LiFePO_4$, plusieurs mécanismes électrochimiques de dégradation peuvent être envisagés, à cause du triple contact entre la phase gazeuse, le carbone conducteur et les composés qui contiennent l'espèce Fe^{+2} (l'oxyde complexe $LiFePO_4$ et/ou différentes impuretés qui dépendent de la voie de synthèse de $LiFePO_4$, par exemple Fe_2P ou $Fe_2P_2O_7$). Ces mécanismes peuvent être représentés par

$$2\ Fe^{+2} \rightarrow 2\ Fe^{+3} + 2\ e^- + 2\ Li^+$$

$$1/2\ O_2 + H_2O + 2\ e^- + 2\ Li^+ \rightarrow 2\ LiOH$$

La formation de Fe^{+3} et la formation de LiOH sont concomitantes. La nature exacte des produits de dégradation est incertaine, du fait que ces produits peuvent réagir entre eux ou avec d'autres éléments d'une cellule électrochimique qui contient le matériau C-$LiFePO_4$. Cependant, leur présence et leur activité électrochimique est illustrée dans les exemples décrits ultérieurement dans le présent texte.

En d'autres termes, lorsque le matériau C-$LiFePO_4$ est mis en présence d'oxygène et d'eau, il peut être considéré comme une batterie carbone-$LiFePO_4$ en court-circuit, l'eau jouant le rôle de l'électrolyte, du fait que la surface des particules de $LiFePO_4$ n'est pas totalement couverte par le carbone, et O_2 joue le rôle d'oxydant. La combinaison de plusieurs couples électrochimiques, d'une surface spécifique élevée, de l'activation de la surface par le carbone pourrait expliquer les difficultés spécifiques rencontrées lors du stockage et de l'utilisation de C-$LiFePO_4$ en présence d'air humide.

La libération possible de $LiOH/Li_2CO_3$ peut provoquer non seulement une perte irréversible de capacité, mais aussi la dégradation d'un électrolyte contenant $LiPF_6$ ou d'autres éléments d'une batterie.

Même si ces difficultés spécifiques présentent des inconvénients, en particulier pour des expériences en laboratoire, elles peuvent être résolues à l'échelle industrielle par des solutions technologiques appropriées, en particulier en contrôlant les conditions d'exposition du matériau à O_2 et à l'humidité.

Un matériau C-$AMXO_4$ selon l'invention est particulièrement utile comme cathode dans une batterie au lithium. La batterie au lithium peut être un batterie à électrolyte solide dans laquelle l'électrolyte peut être un électrolyte polymère plastifié ou non, une batterie dans laquelle un électrolyte liquide est supporté par un séparateur poreux, ou une batterie dans laquelle l'électrolyte est un gel.

La cathode est constituée de préférence par un matériau composite appliqué sur un collecteur, ledit matériau composite comprenant C-$AMXO_4$, un liant et un matériau favorisant la conduction électronique. Le matériau favorisant la conduction électronique est choisi avantageusement parmi le noir de carbone, le graphite, les fibres de carbone (par exemple sous forme de nanotubes de carbones ou de fibres VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber) dont la croissance est effectuée en phase gazeuse).

La capacité de la cathode est couramment exprimée en mg de matière électroactive par cm^2 de la surface de la cathode.

Lorsque la cathode est destinée à une batterie à électrolyte polymère, le liant est de préférence un polymère solvatant, de préférence le polymère qui forme le solvant de l'électrolyte.

Lorsque la cathode est destinée à une batterie à électrolyte liquide, le liant peut être un polymère non solvatant, par exemple un copolymère PVdF-HFP ou un copolymère styrène-butadiène-styrène.

La cathode est élaboré à partir d'un matériau C-$AMXO_4$ ayant une teneur en eau inférieure à 1000 ppm, utilisé directement après sa synthèse, ou conservé dans une atmosphère contrôlée et/ou traité dans une atmosphère contrôlée. S'il est nécessaire de broyer les particules de C-$AMXO_4$ avant de les incorporer dans le matériau composite de cathode, il convient d'effectuer le broyage sous une atmosphère contrôlée. Une technique de broyage particulièrement utile est le jet milling.

Un matériau C-$LiFePO_4$ et un matériau C-$LiMPO_4$ dans lequel M représente Fe partiellement remplacé par Mn ou Mg sont particulièrement préférés comme matière active de cathode.

Le procédé selon l'invention a été mis en œuvre de manière comparative avec les techniques de l'art antérieur, afin de démontrer que la limitation du taux d'humidité à des valeurs très faibles avait un effet favorable sur les performances du matériau C-$AMXO_4$ utilisé comme matériau de cathode dans une batterie au lithium.

Dans tous les essais, les teneurs en eau des matériaux ont été déterminées à l'aide d'un Computrac Vapor Pro L commercialisé par la société ARIZONA Instruments LLC .

Les résultats sont reproduits sur les figures 1 à 8.

La figure 1 représente la teneur en eau d'un matériau C-$LiFePO_4$ ayant une teneur en carbone d'environ 1,8% et une surface spécifique de 13 m^2/g, pour différentes durées d'exposition à une atmosphère d'air à 20% d'humidité relative. La teneur en eau, exprimée en ppm, est donnée en ordonnée, et la durée d'exposition, exprimée en secondes, en donnée en abscisse.

La figure 2 représente un diagramme de voltampérométrie lente à température ambiante pour deux batteries A2 et B2 du type Li / 1M $LiPF_6$ EC:DEC 3:7 / C-$LiFePO_4$. L'intensité normalisée (en mAh/g) est indiquée en

ordonnée, et le potentiel vs Li^+/Li (en volts) est indiqué en abscisse. Le 1er balayage est effectué en réduction (courbes A2 et B2 supérieures) et le 2ème balayage est effectué en oxydation (courbes A2 et B2 inférieures). L'électrode positive de la batterie B2 a été élaborée à partir d'un matériau C-$LeFiPO_4$ resté pendant 8 jours à l'air après son obtention. L'électrode positive de la batterie A2 a été préparée à partir d'un matériau C-$LiFePO_4$ directement après son obtention.

La figure 3 représente un diagramme de voltampérométrie lente à température ambiante pour des batteries A3, B3, C3, D3, E3 et F3 du type Li/ 1M $LiPF_6$ EC:DEC 3:7 /C-$Li_{1-x}FePO_4$. L'intensité normalisée (en mAh/g) est indiquée en ordonnée, et le potentiel vs Li^+/Li (en volts) est indiqué en abscisse. Le 1er balayage est effectué en réduction (courbes A3 à F3 supérieures) et le 2ème balayage est effectué en oxydation (courbes A3 à F3 inférieures). Les matériaux C-$Li_{1-x}FePO_4$ de l'électrode positive des batteries A3 à E3 ont été préparés par oxydation chimique de C-$LiFePO_4$ par le phényl iodoso diacétate dans l'acétonitrile. La correspondance entre les batteries et les différentes valeurs du taux x est comme suit :

	A3	B3	C3	D3	E3	F3
x	0,1	0,08	0,06	0,04	0,02	0

Le matériau C-$Li_{1-x}FePO_4$ de l'électrode positive de la batterie F3 utilisé comme témoin (x=0) a été traité de la même façon que les autres dans de l'acétonitrile pur avant d'être déposé sur le collecteur.

La figure 4 représente un diagramme de voltampérométrie lente à température ambiante 60°Cpour trois batteries A4, B4 et C4 du type Li / 1M $LiPF_6$ EC:DEC 3:7 / C-$LiFePO_4$. L'intensité normalisée (en mAh/g) est indiquée en ordonnée, et le potentiel vs Li^+/Li (en volts) est indiqué en abscisse. Le 1er balayage est effectué en réduction (courbes A4, B4 et C4 supérieures) et le 2ème balayage est effectué en oxydation (courbes A4, B4 et C4 inférieures). Pour chaque batterie, l'électrode positive a été préparée à partir d'une poudre de matériau C-$LiFePO_4$ directement après son obtention. Une électrode fraîchement préparée a été montée dans la batterie A4. Pour les batteries B4 et C4, l'électrode a été montée respectivement après un stockage de 8 jours et de 31 jours sous air ambiant.

La figure 5 représente un diagramme de voltampérométrie lente à température ambiante pour trois batteries A5, B5 et C5 du type Li / 1M $LiPF_6$ EC:DEC 3:7 / C-$LiFePO_4$. L'intensité normalisée (en mAh/g) est indiquée en ordonnée, et le potentiel vs Li^+/Li (en volts) est indiqué en abscisse. Le 1er balayage est effectué en réduction (courbes A5, B5 et C5 supérieures) et le 2ème balayage est effectué en oxydation (courbes A5, B5 et C5 inférieures). Pour chaque batterie, l'électrode positive a été préparée à partir d'une poudre de matériau C-$LiFePO_4$ directement après son obtention. Une électrode fraîchement préparée a été montée dans la batterie A5. Pour les batteries B5 et C5, l'électrode a été montée après un stockage de 31 jours respectivement sous argon sec (batterie B5) et sous air sec (batterie C5).

La figure 6 représente la courbe de cyclage intentiostatique C/4 à 60°C pour trois batteries A6, B6 et C6 du type Li / 1M $LiPF_6$ EC:DEC 3:7/ C-$LiFePO_4$. La capacité est normalisée en % relativement à celle obtenue pendant le 1er cycle en décharge en voltampérométrie lente est indiquée en ordonnée, et le nombre de cycles est indiqué en abscisse. Pour chaque batterie, l'électrode positive a été préparée à partir d'une poudre de matériau C-$LiFePO_4$ directement après son obtention. L'électrode ainsi préparée a été utilisée après 31 jours de stockage sous air ambiant pour la batterie A6, sous argon sec pour la batterie B6 et sous air sec pour la batterie C6.

La figure 7 représente un diagramme de voltampérométrie lente à température ambiante pour des batteries A7 et B7 du type Li / 1M $LiPF_6$ EC:DEC 3 :7 / C-$LiFePO_4$. L'intensité normalisée (en mAh/g) est indiquée en ordonnée, et le potentiel vs Li^+/Li (en volts) est indiqué en abscisse. Le 1er balayage est effectué en réduction (courbes A7, B7 supérieures) et le 2ème balayage est effectué en oxydation (courbes A7, B7 inférieures). Les électrodes positives ont été élaborées en déposant sur un collecteur, le matériau C-$LeFiPO_4$ immédiatement après son obtention, sans broyage pour l'électrode de la batterie A7, avec un broyage à jet sous air comprimé pendant 3 min avec un point de rosée de -6°C, pour l'électrode de la batterie B7.

La figure 8 représente la courbe de cyclage intentiostatique C/4 à 60°C pour les batteries A7 et B7 effectué après la voltampérométrie cyclique. La

capacité de la batterie, (en mAh par g de C-$LiFePO_4$) est indiquée en ordonnée, et le nombre de cycles est indiqué en abscisse.

Exemple 1a

Synthèse de C-$LiFePO_4$

On a préparé un mélange contenant $FePO_4 \cdot (H_2O)_2$ (1 mole, commercialisé par Budenheim, grade E53-81) et Li_2CO_3 (1 mole, commercialisé par Limtech, taux de pureté : 99,9% en quantités stoechiométriques, et 5% de polyéthylène-block-poly(éthylène glycol) contenant 50% d'oxyde d'éthylène (commercialisé par Aldrich), on l'a introduit dans de l'alcool isopropylique et on a mélangé pendant environ 10 h, puis on a éliminé le solvant. Dans le matériau ainsi obtenu, le polymère maintient ensemble les particules de phosphate et de carbonate.

On a traité le mélange sous un courant d'azote à 700°C pendant 2 heures, pour obtenir un matériau C-$LiFePO_4$ de grade batterie, puis on a séché sous vide à 100°C et on a stocké le matériau final en boîte à gant sous atmosphère d'argon à un point de rosée de -90°C.

Le matériau a une surface spécifique de 13,6 m^2/g et une teneur en carbone de 1,8% en poids.

Sensibilité à l'eau du matériau C-$LiFePO_4$ broyé

On a soumis le matériau obtenu à un broyage à jet sous air comprimé pendant 3 min à un point de rosée de -70°C, puis on a divisé le matériau ainsi obtenu en plusieurs fractions.

Chaque fraction a été séchée sous vide à 120°C pendant 1 heure (pour obtenir un échantillon parfaitement sec), puis exposée à une atmosphère ayant une teneur en eau relative de 20%. La durée d'exposition est différente pour chaque fraction, ce qui a permis de vérifier l'évolution de la teneur en eau en fonction de la durée d'exposition. Pour la mesure, chaque échantillon est placé dans un flacon septum hermétique. La figure 1 représente l'évolution de la teneur en eau du matériau, en fonction de la durée du contact avec l'atmosphère humide.

Il apparaît que, de manière surprenante, le matériau C-$LiFePO_4$ adsorbe des quantités non négligeables d'eau, malgré le dépôt d'une couche superficielle de carbone qui est hydrophobe. La teneur en eau est ainsi d'environ 200 ppm après 30 sec, d'environ 500 ppm après environ 10 min, et supérieure à 2 000 ppm après 3 heures.

Ces résultats montrent que le C-$LiFePO_4$ présente un problème spécifique et surprenant de reprise d'eau et que les conditions de séchage et de manipulations doivent être parfaitement contrôlées pour produire un produit de qualité batterie.

Exemple 1b

Synthèse de C-$LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO_4$

On a préparé un composé $LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO_4$ en mélangeant les précurseurs LiH_2PO_4, $FeC_2O_4.2H_2O$ et $(CH_3COO)_2Mn.4H_2O$ en quantités stoechiométriques. Le mélange a ensuite été broyé dans l'heptane, puis séché et chauffé progressivement jusqu'à 400°C sous air pour décomposer les groupements acétates et oxalates. Cette température a été maintenue pendant 8 heures. Au cours de ce traitement, le fer II s'oxyde en fer III.

Le mélange a ensuite été rebroyé dans une solution d'acétone contenant une quantité d'acétate de cellulose (précurseur de carbone) représentant 39,7% en poids de groupements acétyle et 5 % en poids par rapport au mélange.

Après séchage, le mélange a été chauffé à raison de 6°C par minute jusqu'à 700°C dans un four tubulaire. Cette température a été maintenue pendant une heure, puis l'échantillon a été refroidi en 40 minutes soit avec une vitesse de refroidissement d'environ 15°C par minute. Le four tubulaire a été maintenu sous balayage du gaz réducteur (CO/CO_2 : 1/1) pendant toute la durée du traitement thermique (environ 3 heures et demi).

On a ainsi obtenu un matériau C-$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ de grade batterie, que l'on a séché sous vide à 100°C, puis stocké en boîte à gant sous atmosphère d'argon à un point de rosée de -90°C.

Ce matériau a une surface spécifique de 16,2 m^2/g et une teneur en carbone de 1,2% en poids.

Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1a, le matériau broyé présente un taux d'humidité supérieur à 500 ppm après 15 mn d'exposition à une atmosphère ayant une teneur en eau relative de 20%.

Exemple 1c

Synthèse de C-$LiFe_{0,98}Mg_{0,.02}PO_4$

On a préparé un composé $LiFe_{0,98}Mg_{0,02}PO_4$ par un procédé par voie fondue. On a mélangé les composés Fe_2O_3, Li_2CO_3, $(NH_4)_2HPO_4$ et $MgHPO_4$ dans un

rapport molaire de 0,49 / 0,5 / 0,98 / 0,02, puis on a porté ce mélange sous argon à 980°C dans un creuset en graphite, on l'a maintenu à cette température durant 1 heure pour le faire fondre, puis on l'a fait refroidir à environ 50°C en 3 heures.

Le composé $LiFe_{0,98}Mg_{0,02}PO_4$ ainsi obtenu a ensuite été broyé dans 90 cm^3 d'isopropanol pendant 10 min avec 12 g de billes de zircone ayant un diamètre de 20 mm, puis pendant 90 min avec 440 g de billes de zircone ayant un diamètre de 3 mm, pour obtenir une poudre de taille moyenne de 1,12 µm.

La poudre de $LiFe_{0,98}Mg_{0,02}PO_4$ obtenue après broyage a été mélangée avec 7% en poids d'acétate de cellulose, puis séchée et traitée à 700°C pendant 1 heure sous argon pour donner un matériau C-$LiFe_{0,98}Mg_{0,02}PO_4$ contenant un dépôt de 1,32% en poids de carbone et présentant une surface spécifique de 19,2 m^2/g.

Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1a, le matériau broyé présente un taux d'humidité supérieur à 500 ppm après 15 mn d'exposition à une atmosphère ayant une teneur en eau relative de 20%.

Exemple 1d

Synthèse de C-$LiFePO_4$ par un procédé hydrothermal.

On a préparé un composé $LiFePO_4$ par un procédé hydrothermal tel que décrit dans l'exemple 4 de US 2007/054187 à partir de $FeSO_4$, H_3PO_4 et LiOH comme précurseurs. La poudre de $LiFePO_4$ ainsi obtenue a été mélangée avec du monohydrate de lactose tel que décrit dans l'exemple 5 de US 2007/054187, puis soumis à un traitement thermique pour pyrolyser le monohydrate de lactose selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 5 de US 2007/054187. On a ainsi obtenu après désagglomération, un matériau C-$LiFePO_4$ sous forme de particules ayant une dimension moyenne inférieure à 0,6 µm, ayant une surface spécifique de 17,4 m^2/g.

Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1a, le matériau broyé présente un taux d'humidité supérieur à 800 ppm après 15 mn d'exposition à une atmosphère ayant une teneur en eau relative de 20%.

Exemple 2

Préparation de C-$Li_{1-x}FePO_4$

On a préparé 4 échantillons du matériau de l'exemple 1, on les a traités pendant 3 heures avec différentes quantités de phényl iodoso diacétate dans l'acétonitrile sec. Les quantités relatives de phosphate et de diacétate on été choisies

pour obtenir les matériaux C-Li_1-$_x$$FePO_4$ dans lesquels x est respectivement environ 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 et 0,1. Après filtration, et lavage à l'acétonitrile sec, on a séché le produit sous vide à 80°C pendant 3 heures.

Exemple 3

Préparation de batteries à électrolyte liquide

Des batteries à électrolyte liquide ont été préparées selon le mode opératoire suivant.

On a mélangé soigneusement pendant 1 heure, un copolymère PVdF-HFP (fourni par Atochem), une poudre de graphite EBN-1010 (fourni par Superior Graphite) dans la N-méthylpyrrolidone à l'aide de billes de zircone dans un mélangeur Turbula® pour obtenir une dispersion constituée par le mélange PVdF-HFP – graphite – NMP 80/10/10 en poids. Le mélange obtenu a ensuite été déposé sur une feuille d'aluminium portant un revêtement carboné (fournie par Intellicoat), à l'aide d'un dispositif Gardner®, le film déposé a été séché sous vide à 80°C pendant 24 heures, puis stocké en boîte à gants.

Une batterie du type "bouton" a été assemblée et scellée en boîte à gants, en utilisant la feuille d'aluminium carbonée portant le revêtement contenant le matériau C-$LiFePO_4$ comme cathode, un film de lithium comme anode et un séparateur ayant une épaisseur de 25 µm (fourni par Celgard) imprégné par une solution 1M de $LiPF_6$ dans un mélange EC/DEC 3/7.

Dans les différentes batteries assemblées selon ce mode opératoire, le matériau de cathode contient soit le matériau C-$LiFePO_4$ directement obtenu par le procédé de l'exemple 1 (x = 0, neuf) , soit un matériau C-$LiFePO_4$ de l'exemple 1 après stockage, soit un matériau C-Li_1-$_x$$FePO_4$ de l'exemple 2. Le tableau suivant résume la nature des matériaux modifiés. "neuf" signifie que le matériau est utilisé immédiatement après sa synthèse selon l'exemple 1. "neuve" signifie que la cathode est montée dans la batterie dès qu'elle est élaborée. Le tableau indique également la capacité C de la cathode de la batterie, ladite capacité étant exprimée en mg de matière électroactive C-Li_1-$_x$$FePO_4$ par cm^2 de la surface de la cathode.

Batterie	C-$Li_{1-x}FePO_4$	Cathode	C (mg/cm^2)
A2	x=0, Neuf,	Neuve	5,51
B2	x=0, Stockage 8 jours sous air	Neuve	4,43
A3	x=0,1	Neuve	4,96
B3	x=0,08	Neuve	3,51
C3	x=0,06	Neuve	5,12
D3	x=0,04	Neuve	4,66
E3	x=0,02	Neuve	5,01
F3	x=0, Neuf	Neuve	5,12

Analyse par voltampérométrie cyclique

Avant cyclage, les batteries neuves sont soumises à un balayage de potentiel en réduction (20 mV/80 s) du potentiel d'abandon jusqu'à 2 V. Cette technique permet de détecter l'activité électrochimique d'impuretés de Fe(III) présentes dans le matériau C-$LiFePO_4$ initial. Ce balayage en réduction est suivi d'un balayage en oxidation jusqu'à 3,2 V ce qui permet d'étudier la réversibilité du couple.

Les batteries A2 et B2 ont été soumises à une voltampérométrie cyclique à balayage à température ambiante, avec une vitesse de 20 mV/80 s, à l'aide d'un potentiostat multicanaux VMP2 (Biologic-Science Instruments) d'abord en réduction du potentiel d'abandon jusqu'à 2 V, puis en oxydation entre 2 et 3,2 V. Les voltampérogrammes correspondants sont représentés sur la figure 2. Pour la batterie B2, les pics de réduction et d'oxydation sont plus intenses, ce qui indique que le taux d'impuretés contenant du Fe(III) est plus important que dans A2. Il est important de noter que la réoxydation de cette impureté s'effectue en partie avant 3,2V. Le comportement de la batterie B2 est supposé être du à la formation d'impuretés Fe(III) durant le stockage à l'air du phosphate.

Les batteries A3 à F3 qui ont été délithiés chimiquement ont été soumises à une voltampérométrie cyclique dans les mêmes conditions que les batteries A2 et B2. Les voltampérogrammes correspondant sont représentés sur la figure 3. Les pics de réoxydation sont identiques pour toutes les batteries. Ceci met en évidence que les pics de réoxydation observés avant 3,2 V ne correspondent pas à l'activité de C-$LiFePO_4$. D'autre part, l'oxydation chimique partielle subie par les matériaux n'a pas conduit à une augmetation de l'activité du pic d'impuretés. Ceci indique

que l'impureté n'est pas présente sous forme réduite dans le matériau initial, mais provient bien d'une dégradation de C-$LiFePO_4$.

EXEMPLE 4

Préparation de batteries à électrolyte solide

Dans les différentes batteries assemblées dans cette exemple, la cathode est élaborée avec le matériau de cathode contient C-$LiFePO_4$ directement obtenu par le procédé de l'exemple 1. Ensuite, la cathode est montée directement après son élaboration dans la batterie (neuve), soit elle est conservée dans certaines conditions avant montage dans la batterie. Dans le tableau qui suit, "Fe(III)" indique la teneur en Fe(III) formé par rapport à la quantité de Fe(II), ΔFe(III)" indique l'augmentation du taux de Fe(III) au cours du stockage, et C désigne la capacité de la cathode de la batterie, exprimée en mg de matière électroactive par cm^2 de la surface de la cathode.

Batterie	Cathode	Fe(III)	ΔFe(III)	C (mg/cm^2)
A4	Neuve	0,9	-	5,51
B4	Stockage de 8 jours à l'air ambiant	2,4	166%	4,76
C4	Stockage de 31 jours à l'air ambiant	4,6	411%	4,49
A5	Neuve			5,51
B5	Stockage de 31 jours sous argon sec			4,80
C5	Stockage de 31 jours sous air sec			3,81
A6	Stockage de 31 jours à l'air ambiant			5,11
B6	Stockage de 31 jours sous argon sec			5,8
C6	Stockage de 31 jours sous air sec			3,81
A7	C-$LiFePO_4$ utilisé dès son élaboration			3,01
B7	C-$LiFePO_4$ après broyage			4,73

Les batteries à électrolyte solide ont été préparées selon le mode opératoire suivant.

On a mélangé soigneusement pendant 1 heure, 2,06 g de C-$LiFePO_4$, 1,654 g, du poly (oxyde d'éthylène) ayant une masse moléculaire de 400 000

(fourni par Aldrich), et 334 mg de poudre de carbone Ketjenblack (fourni par Akzo-Nobel) dans l'acétonitrile, à l'aide de billes de zircone dans un mélangeur Turbula®. Le mélange obtenu a ensuite été déposé sur une feuille d'aluminium portant un revêtement carboné (fournie par Intellicoat), à l'aide d'un dispositif Gardner ®, le film déposé a été séché sous vide à 80°C pendant 12 heures, puis stocké en boîte à gants.

Une batterie du type "bouton" a été assemblée et scellée en boîte à gants, en utilisant la feuille d'aluminium carbonée portant le revêtement contenant le phosphate comme cathode, un film de lithium comme anode et un film de poly (oxyde d'éthylène) contenant 30% en poids de LiTFSI (fourni par la société 3M).

Analyse par voltampérométrie cyclique

Les batteries A4 à C4 et A5 à C5, assemblées selon ce mode opératoire, ont été soumises à une voltampérométrie tel que décrite dans l'exemple 3. Les voltampérogrammes correspondants sont représentés sur la figure 4 pour les batteries A4 à C4 et sur la figure 5 pour les batteries A5 à C5.

Comme précédemment, le comportement des batterie B4 et C4 peut être imputé à la production d'impuretés Fe(III) durant le stockage à l'air des cathodes préparées à partir de $LiFePO_4$ "neuf", lesdites impuretés étant $FePO_4$ pour la batterie C4.

En ce qui concerne les batteries B5 et C5, il apparaît qu'il ne se forme pas d'impuretés lors du stockage sous argon sec ou sous air sec, l'allure des courbes en oxydation n'étant pas modifiée.

Cyclage intentiostatique

Les batteries A6, B6 et C6, assemblées comme les batteries A4 à C4 et A5 à C5, ont été soumises à un cyclage intentiostatique C/4 à 60°C. Les courbes sont représentées sur la figure 6. Les résultats confirment que, en plus de la production d'impuretés Fe(III), l'exposition de la cathode à une atmosphère humide induit une détérioration de la capacité de cyclage. Exprimée en % de perte de capacité pour 100 cycles, la perte de capacité après 100 cycles d'environ 4,1% par A6, 1,5% pour B6 et 1,6% pour C6.

Selon le procédé utilisé pour la préparation des batteries A6, B6 et C6 respectivement, on a préparé :

- des batteries A6.1, B6.1 et C6.1 en remplaçant le matériau C-$LiFePO_4$ de l'exemple 1a par le matériau C-$LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO_4$ de l'exemple 1b,

- des batteries A6.2, B6.2 et C6.2 remplaçant le matériau C-$LiFePO_4$ de l'exemple 1a par le C-$LiFe_{0.98}Mg_{0.02}PO_4$ de l'exemple 1c,
- des batteries A6.3, B6.3 et C6.3 remplaçant le matériau C-$LiFePO_4$ de l'exemple 1a par le matériau C-$LiFePO_4$ de l'exemple 1d.

La perte de capacité après 100 cycles pour chaque batterie est indiqué dans le tableau suivant :

A6.1	4,0%	B6.1	1,4%	C6.1	1,5%
A6.2	3,9%	B6.2	1,6%	C6.2	1,5%
A6.3	5,2%	B6.3	1,3%	C6.3	1,4%

Jet milling

Les batteries A7 et B7 diffèrent par le fait que le matériau C-$LiFePO_4$ est utilisé dès son élaboration dans A7 et après un broyage de 3 min sous air comprimé avec un point de rosée de -6°C.

La figure 7 représente les courbes de voltampérométrie cyclique réalisées comme précédemment, et la figure 8 représente les courbes intentiostatiques, également réalisées comme précédemment.

Les courbes de voltampérométrie montrent la formation de 1,3 à 2% de phase Fe(III), et le cyclage intentiostatique montre une augmentation importante de la perte de capacité à 60°C après 100 cycles pour le matériau broyé à un point de rosée de -6°C (6% au lieu de 2% pour le matériau non broyé). En revanche, un broyage effectué à un point de rosée de -70°C n'augmente pas de façon significative la perte de capacité.

Des batteries A7.1 et B7.1 ont été préparés comme A7 et B7 mais en remplaçant le matériau C-$LiFePO_4$ de l'exemple 1a par le matériau C-$LiFePO_4$ de l'exemple 1d. Le cyclage intentiostatique montre une augmentation importante de la perte de capacité à 60°C après 100 cycles pour le matériau broyé à un point de rosée de -6°C (7,8% au lieu de 1,8% pour le matériau non broyé).

Exemple 5

Des batteries ont été montées selon le mode opératoire de l'exemple 3, en utilisant des composés C-$LiFePO_4$ ayant subi divers traitements avant l'élaboration de la cathode. Chaque traitement a été appliqué à deux batteries. Le tableau suivant

donne l'influence du traitement, d'une durée de 10 heures, sur la capacité spécifique finale des batteries correspondantes.

Traitement	Capacité spécifique	
$LiFePO_4$ directement issu de l'exemple 1	91,7	92,2
Stockage dans l'air humide en autoclave à 100°C	85,8	85,6
Lavage à l'eau sous argon à 100°C	94,4	94,8
Lavage à l'eau sous air à 60°C	92,1	92,1
Stockage sous air sec à 100°C	92,3	91,9
Stockage sous argon humide en autoclave à 100°C	90,8	90,5

Les résultats ci-dessus montrent clairement que l'eau (apportée par une atmosphère gazeuse oxydante) dégrade le matériau C-$AMXO_4$, ce qui se traduit en général par la formation de Fe^{+3} sous une forme mal définie mais qui est électrochimiquement active, et par la présence de produits connexes tels que par exemple l'hydroxyde de lithium et des composés phosphorés de lithium qui sont éventuellement solubles. Les composés de Fe^{+3} et lesdits composés de lithium sont susceptibles de réagir avec les composantes d'une cellule électrochimique dans laquelle le matériau C-$AMXO_4$ est utilisé comme matériau d'électrode et d'affecter le fonctionnement de ladite cellule.

En revanche, il a été constaté que, de manière surprenante, un lavage à l'eau du matériau C-$AMXO_4$ permettait de conserver une capacité spécifique analogue à celle d'un matériau C-$AMXO_4$ sec, même lorsque le lavage est effectué sous une atmosphère oxydante.

Revendications

1. Matériau C-$AMXO_4$, est constitué par des particules d'un composé répondant à la formule $AMXO_4$ qui ont une structure olivine et qui portent sur au moins une partie de leur surface un film de carbone déposé par pyrolyse, la formule $AMXO_4$ étant telle que :

- A représente Li, seul ou partiellement remplacé par au plus 10% atomique de Na ou K ;
- M représente Fe^{II}, seul ou partiellement remplacé par au plus 50% atomique d'un ou plusieurs autres métaux choisis parmi Mn, Ni et Co, et/ou par au plus 10% atomique d'un ou plusieurs métaux aliovalents ou isovalents autres que Mn, Ni ou Co, et/ou par au plus 5% atomique de Fe^{III} ;
- XO_4 représente PO_4 seul ou partiellement remplacé par au plus 10% molaire d'au moins un groupe choisi parmi SO_4 et SiO_4 ;

ledit matériau ayant une teneur en eau inférieure à 1000 ppm.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que M représente Fe^{II}, seul ou partiellement remplacé par au plus 50% atomique d'un ou plusieurs autres métaux choisis parmi Mn, Ni et Co, et/ou par au plus 10% atomique d'un ou plusieurs métaux aliovalents ou isovalents choisis parmi Mg, Mo, Nb, Ti, Al, Ta, Ge, La, Y, Yb, Sm, Ce, Hf, Cr, Zr, Bi, Zn, Ca et W, et/ou par au plus 5% atomique de Fe^{III}.

3. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en eau est inférieure à 500 ppm.

4. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film de carbone est uniforme, adhérent et non poudreux.

5. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film de carbone représente de 0,03 à 15% en poids par rapport au poids total.

6. Matériau selon la revendication 1, caracérisé en ce que l'oxyde complexe $AMXO_4$ contient moins de 1 000 ppm d'eau, et moins de 1 000 ppm de LiOH, de Li_3PO_4, de $Li_4P_2O_7$, de polyphosphates de lithium éventuellement

hydratés ou de Li_2CO_3, de préférence moins de 500 ppm, et plus particulièrement moins de 200 ppm.

7. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde complexe $AMXO_4$ contient moins de 1 000 ppm d'eau, et moins de 10 000 ppm de Fe_2O_3, de $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, de $LiFeP_2O_7$ ou d'un composé de Fe^{+3} détectable par voie électrochimique, de préférence moins de 5 000 ppm, et plus particulièrement moins de 2 000 ppm.

8. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau C-$AMXO_4$ est C-$LiFePO_4$.

9. Matériau selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'oxyde complexe $LiFePO_4$ contient :

- moins de 1 000 ppm d'eau,
- moins de 1 000 ppm de LiOH, de Li_3PO_4, de $Li_4P_2O_7$, de polyphosphates de lithium éventuellement hydratés, ou de Li_2CO_3, de préférence moins de 500 ppm, et plus particulièrement moins de 200 ppm,
- moins de 10 000 ppm de Fe_2O_3, de $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, de $LiFeP_2O_7$, ou d'un composé du Fe^{+3} détectable par voie électrochimique, de préférence moins de 5 000 ppm, et plus particulièrement moins de 2 000 ppm.

10. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par des particules élémentaires et des agglomérats de particules élémentaires.

11. Matériau selon la revendication 10, caractérisé en ce que la dimension des particules élémentaires est comprise entre 10 nm et 3 µ et la dimension des agglomérats est comprise entre 100 nm et 30 µm.

12. Matériau selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il a une surface spécifique entre 5 m^2/g et 100 m^2/g.

13. Procédé d'obtention d'un matériau selon la revendication 1, consistant à préparer un matériau C-$AMXO_4$ par un procédé comprenant une étape de pyrolyse d'un composé source de carbone conducteur, caractérisé en ce que ledit matériau C-$AMXO_4$ est placé immédiatement après son obtention dans une atmosphère contrôlée, puis maintenu dans ladite atmophère contrôlée, ladite atmosphère

contrôlée étant soit une atmosphère oxydante avec un point de rosée inférieur à -30°C, de préférence inférieur à -50°C et et plus particulièrement inférieur à -70°C, soit une atmosphère non oxydante.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le matériau C-$AMXO_4$ est préparé en faisant réagir par mise en équilibre, thermodynamique ou cinétique, une atmosphère gazeuse avec un mélange dans les proportions requises des composés sources a), b), c) d) et e) suivants :

a) un ou plusieurs composés sources du ou des éléments formant A ;

b) une source ou plusieurs sources du ou des éléments formant M ;

c) un composé source du ou des éléments X ;

d) un composé source d'oxygène ;

e) un composé source de carbone conducteur ;

la synthèse étant effectuée en continu dans un four rotatif en contrôlant la composition de ladite atmosphère gazeuse, la température de la réaction de synthèse et le taux du composé source c) relativement aux autres composés sources a), b) d) et e), pour imposer l'état d'oxydation du métal de transition au degré de valence voulu pour la constitution du composé de type $AMXO_4$,

le procédé comportant au moins une étape de pyrolyse du composé e).

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse est un flux d'azote sec, circulant à contre-courant par rapport aux composés sources.

16. Procédé selon la revendication 14, pour l'élaboration d'un matériau C-$LiFePO_4$ contenant moins de 1000 ppm d'eau, caractérisé en ce que:

- le composé source a) est un composé de lithium choisi dans le groupe constitué par l'oxyde ou l'hydroxyde de lithium, le carbonate de lithium, le phosphate neutre Li_3PO_4, le phosphate acide LiH_2PO_4, l'ortho, le méta ou les poly silicates de lithium, le sulfate de lithium, l'oxalate de lithium et l'acétate de lithium, ou un de leurs mélanges ;
- le composé source b) est un composé du fer, choisi dans le groupe constitué par l'oxyde de fer III, le phosphate de fer trivalent, l'hydroxyphosphate de fer et de lithium, le nitrate de fer trivalent, le phosphate ferreux, la vivianite hydratée ou non $Fe_3(PO_4)_2$, l'acétate de fer $(CH_3COO)_2Fe$, le sulfate de fer ($FeSO_4$),

l'oxalate de fer, le phosphate de fer et d'ammonium (NH_4FePO_4), ou un de leurs mélanges ;

- le composé source c) est un composé du phosphore, choisi dans le groupe constitué par l'acide phosphorique et ses esters, le phosphate neutre Li_3PO_4, le phosphate acide LiH_2PO_4, les phosphates mono- ou di-ammonique, le phosphate de fer trivalent, le phosphate de manganèse et d'ammonium (NH_4MnPO_4).

17. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la pyrolyse du composé e) est effectuée en même temps que la réaction de synthèse entre les composés a) à d) pour former le composé $AMXO_4$ ou dans une étape consécutive à la réaction de synthèse.

18. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le composé source de carbone conducteur est un composé qui est à l'état liquide ou à l'état gazeux, un composé qui peut être utilisé sous forme d'une solution dans un solvant liquide, ou un composé qui passe à l'état liquide ou gazeux au cours de sa décomposition.

19. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le composé sourcede carbone conducteur est être choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures liquides, solides ou gazeux, et leurs dérivés, le pérylène et ses dérivés, les composés polyhydriques, les polymères, la cellulose, l'amidon et leurs esters et éthers, et leurs mélanges.

20. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le composé source de carbone conducteur est CO ou un hydrocarbure gazeux, et il est soumis à une dismutation.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la dismutation est catalysée par un élément métal de transition présent dans l'au au moins des précurseurs a) à c), ou par un composé d'un métal de transition ajouté au mélange de précurseurs.

22. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le composé source de carbone conducteur est un gaz choisi dans le groupe constitué par l'éthylène, le propylène, l'acétylène, le butane, le 1,3 butadiène, le 1-butène, et un

mélange d'au moins deux d'entre eux, la décomposition thermique est effectuée par craquage dans un four à une température entre 100 et 1300°C en présence d'un gaz porteur inerte.

23. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le composé source de carbone conducteur est un hydrocarbure et la pyrolyse est effectuée par CVD.

24. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de broyage effectuée sur un matériau C-$AMXO_4$, soit sous une atmosphère oxydante avec un point de rosée inférieur à -30°C, de préférence inférieur à -50°C et et plus particulièrement inférieur à -70°C, soit sous une une atmosphère non oxydante.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que le broyage est un broyage à jet.

26. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire consistant à laver le matériau C-$AMXO_4$ dans de l'eau à une température supérieure à 60°C, à récupérer le produit par filtration et à le sécher jusqu'à une teneur en eau maximale de 1000 ppm.

27. Electrode constituée par un film de matériau composite déposé sur un substrat conducteur formant collecteur de courant, caractérisé en ce que ledit matériau composite étant constitué par un matériau C-$AMXO_4$ selon la revendication 1, un liant et un composé conducteur électronique.

28. Electrode selon la revendication 27, caractérisé en ce que le matériau C-$AMXO_4$ est C-$LiFePO_4$.

29. Batterie constituée par une anode, une cathode et un électrolyte contenant un sel de lithium, caractérisé en ce que la cathode comprend un matériau selon la revendication 1.

30. Batterie selon la revendication 29, caractérisée en ce que le matériau C-$AMXO_4$ est C-$LiFePO_4$.

Fig. 1

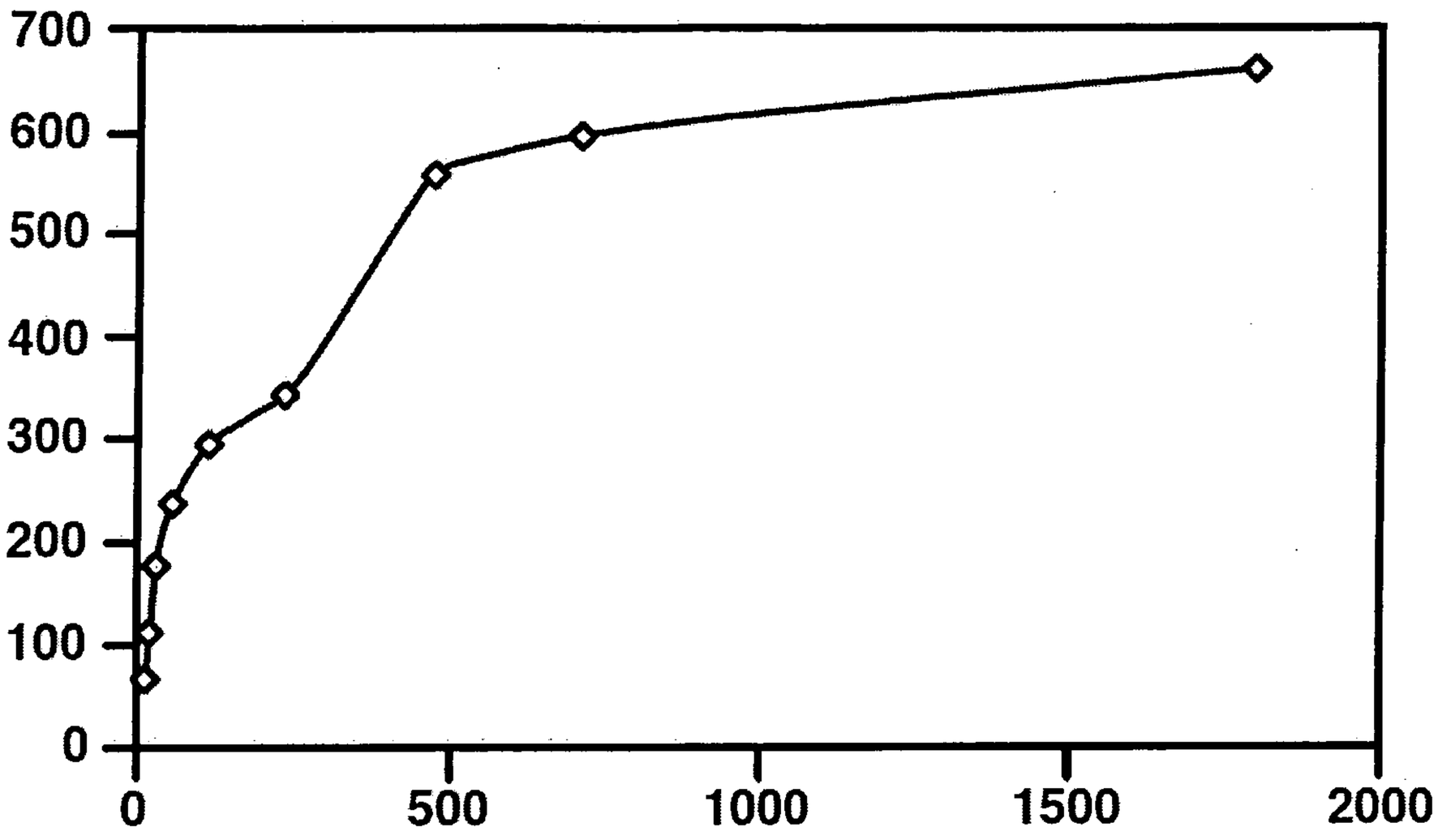

700
600
500
400
300
200
100
0
0
500
1000
1500
2000

FIG. 2

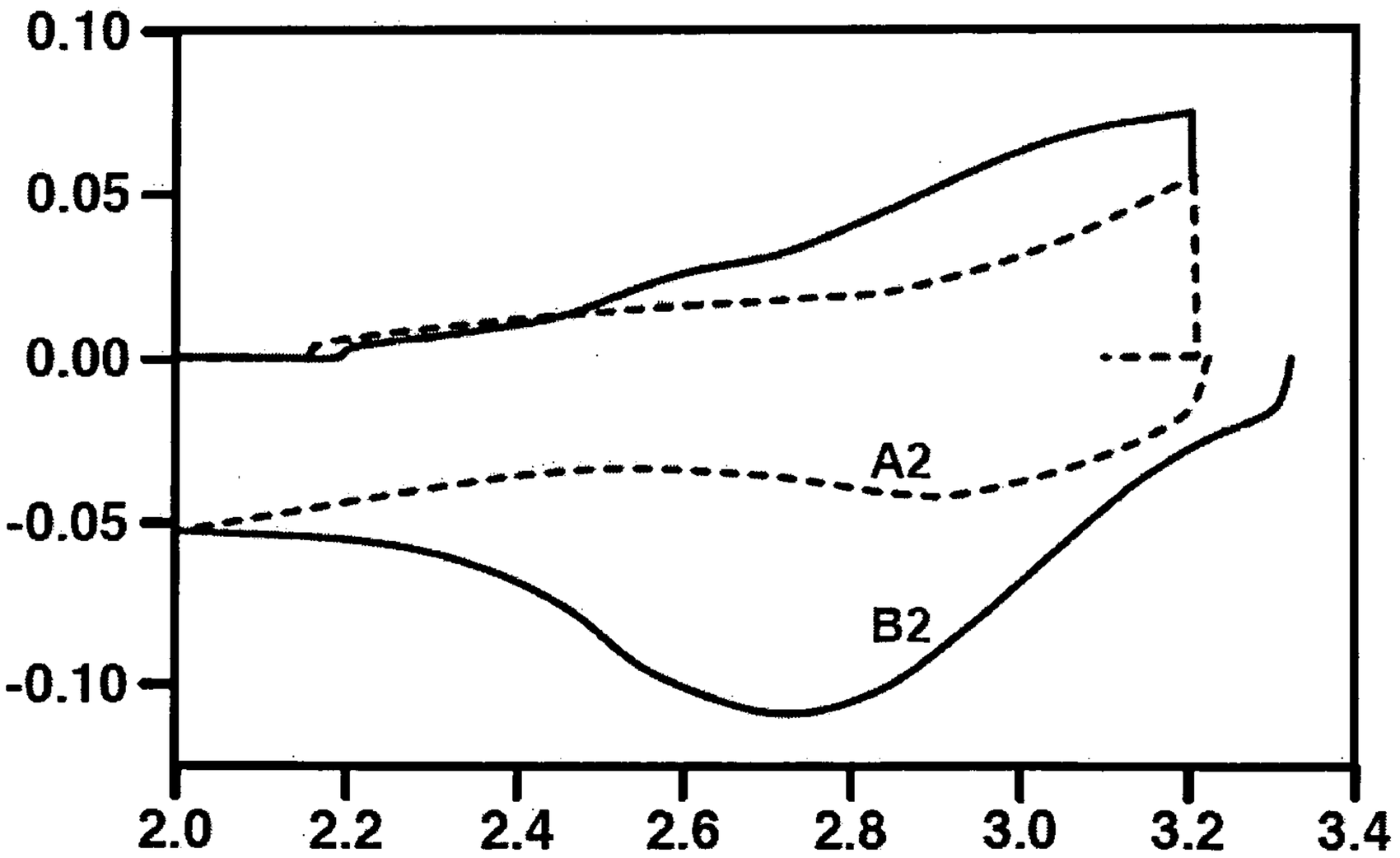

0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
A2
B2
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4

FIG. 3

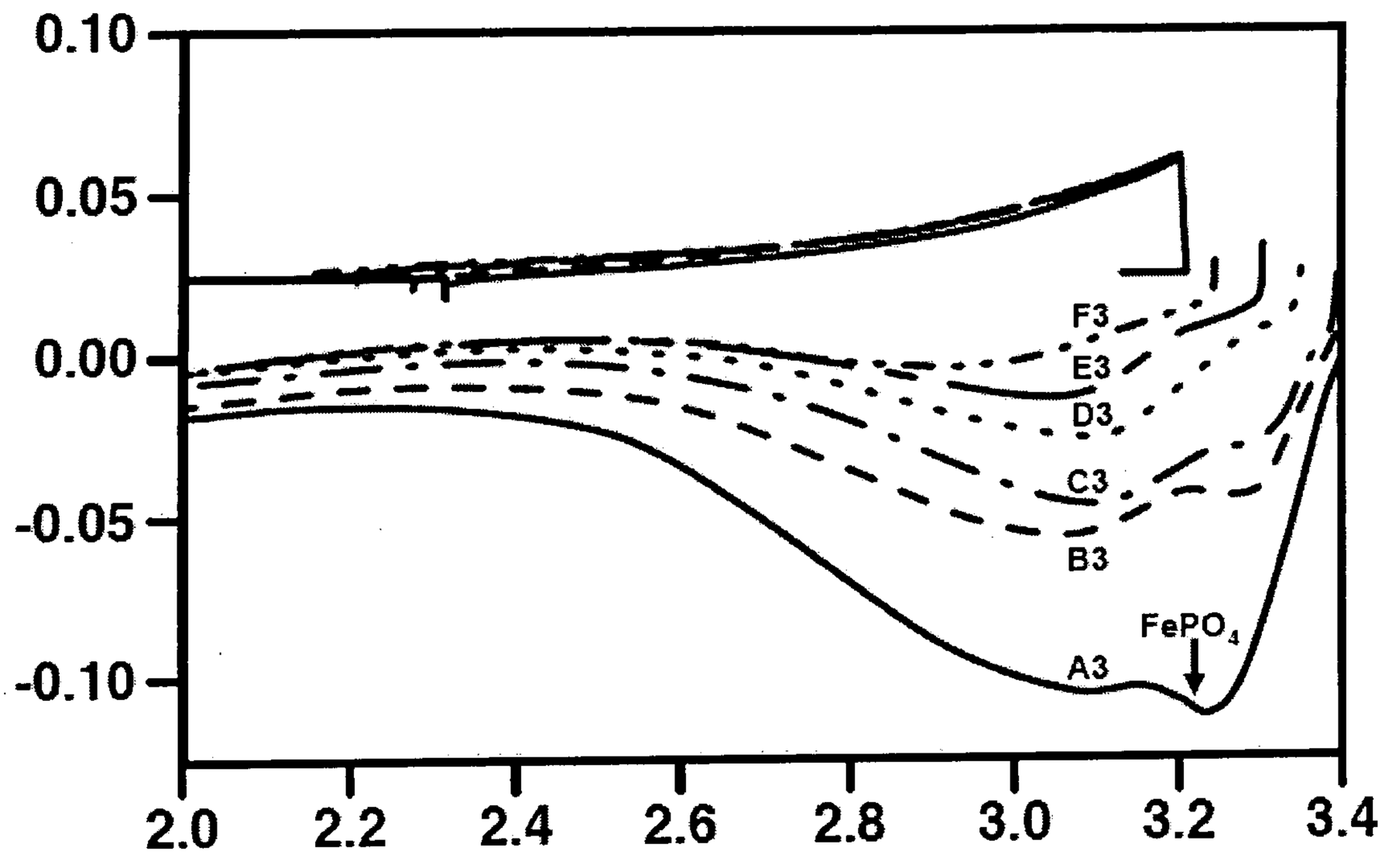

0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4
F3
E3
D3
C3
B3
A3
FePO4

FIG. 4

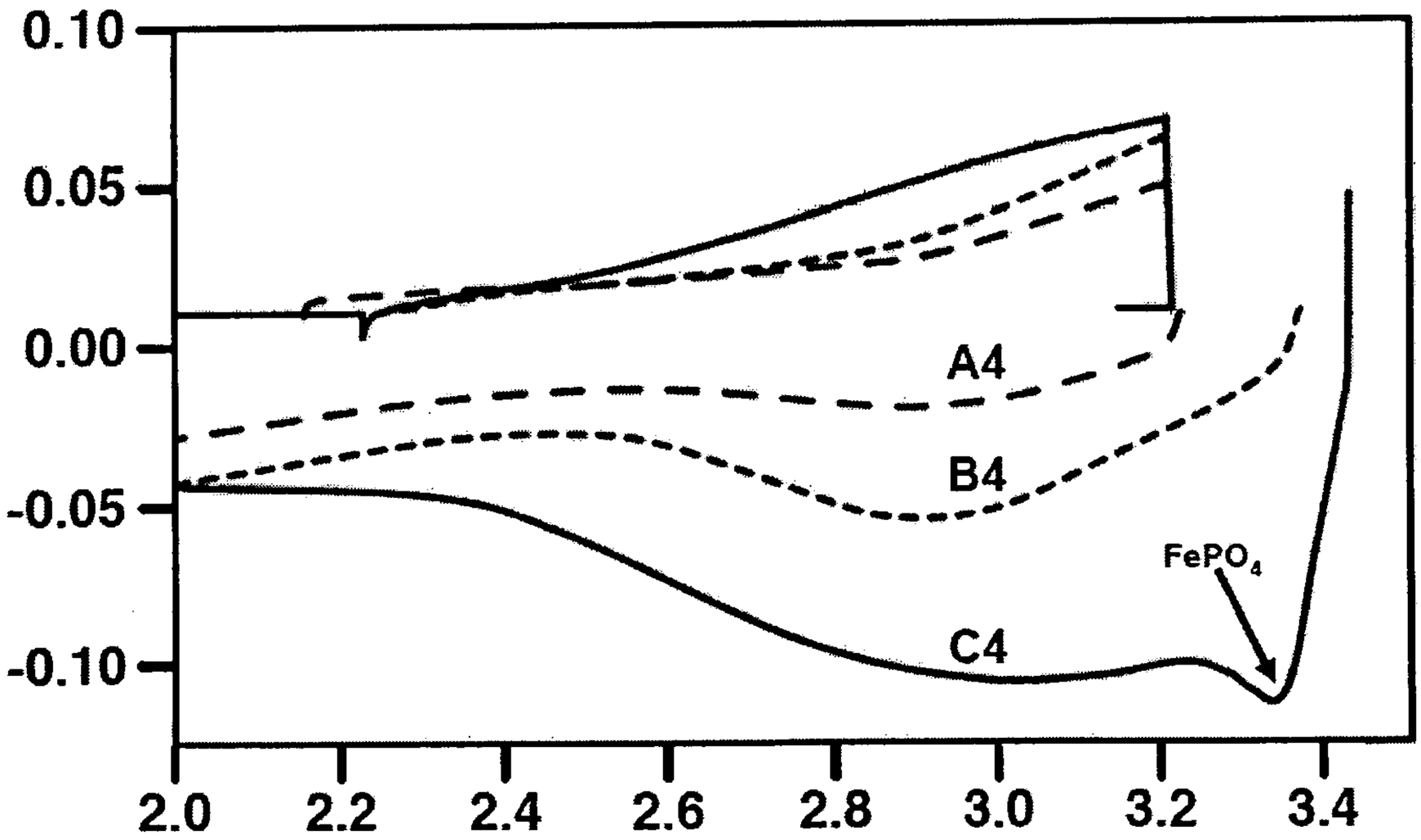

0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4
A4
B4
C4
FePO4

FIG. 5

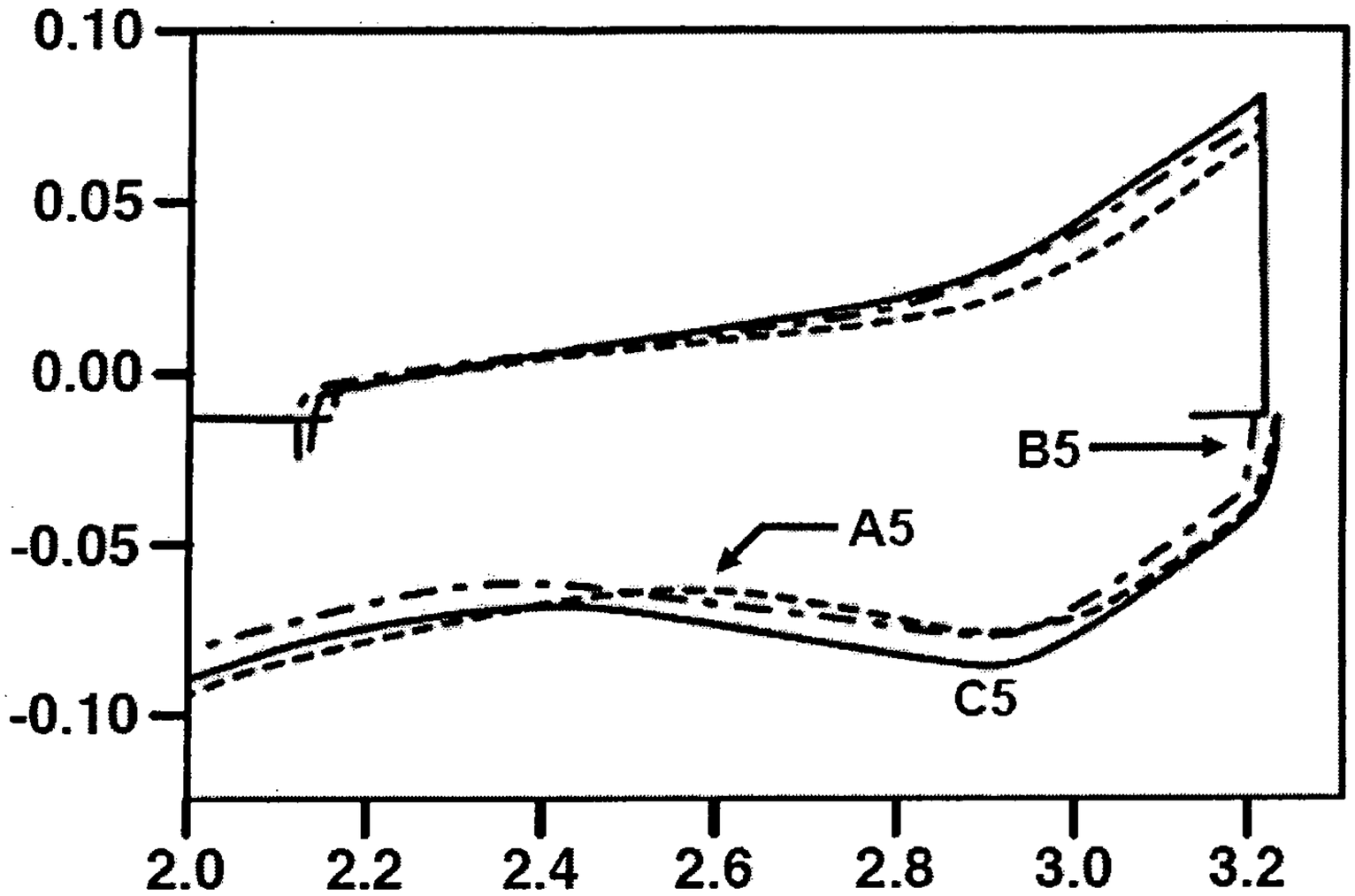

0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8
3.0
3.2
B5
A5
C5

FIG. 6

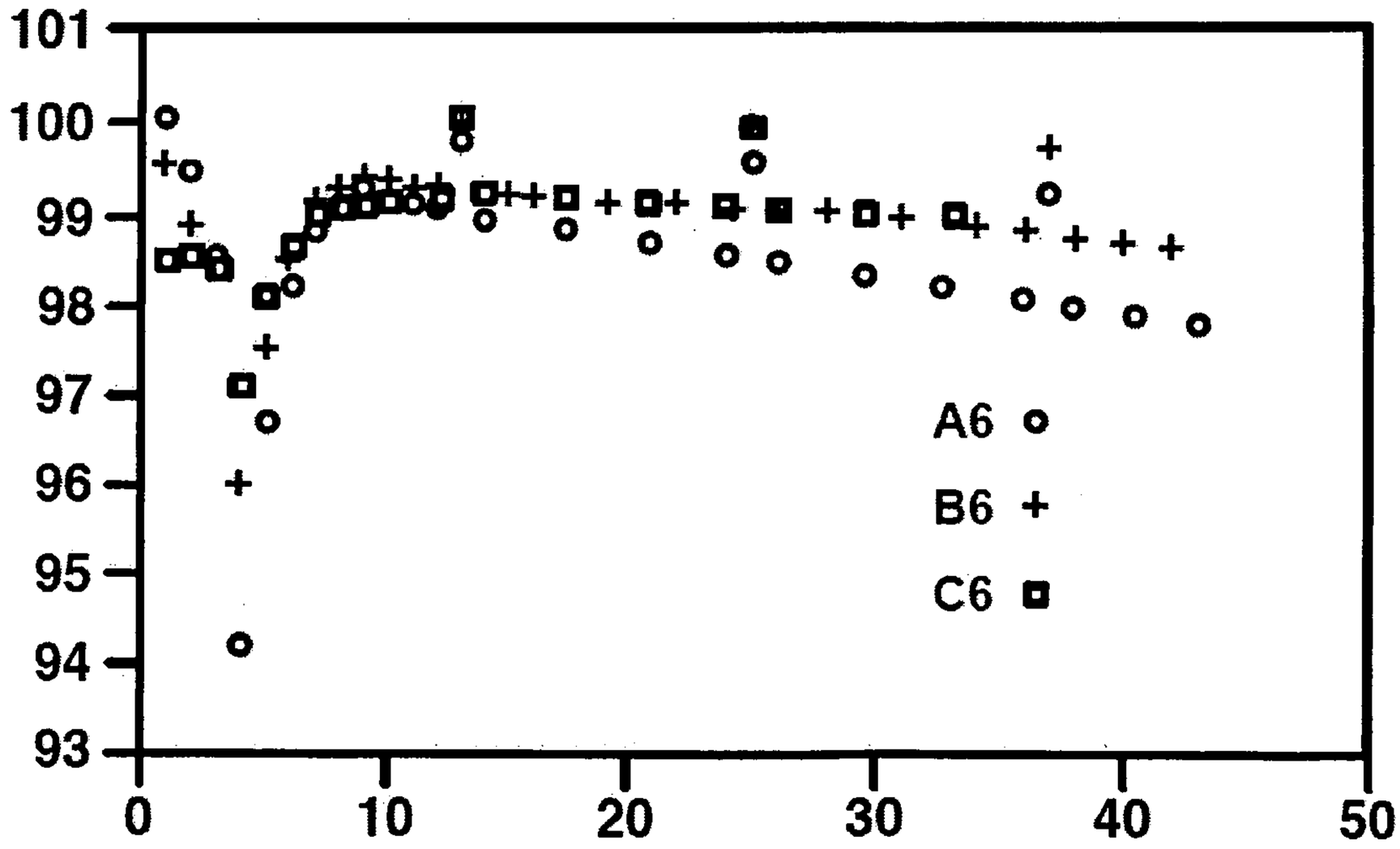

101
100
99
98
97
96
95
94
93
0
10
20
30
40
50
A6
B6
C6

FIG. 7

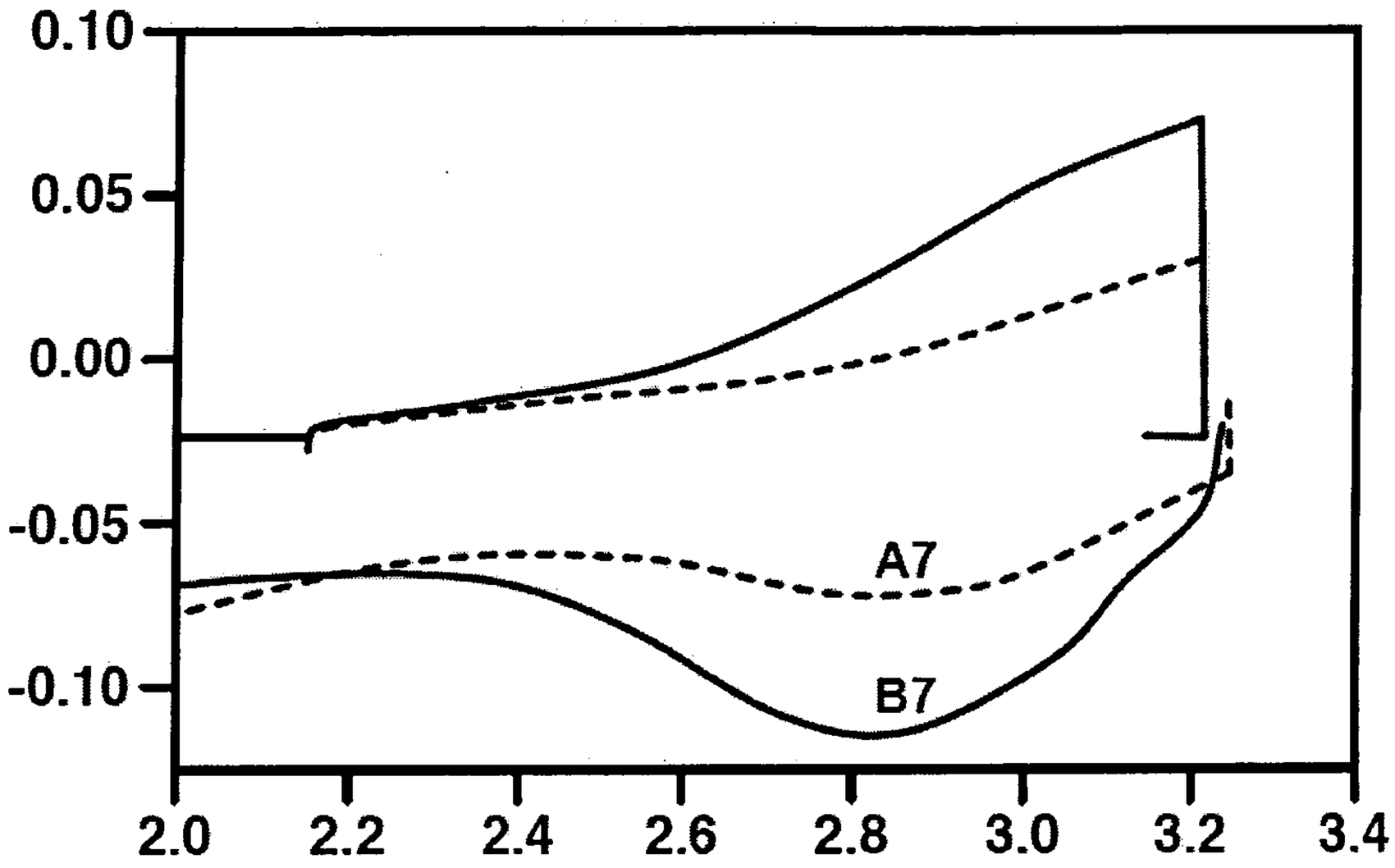
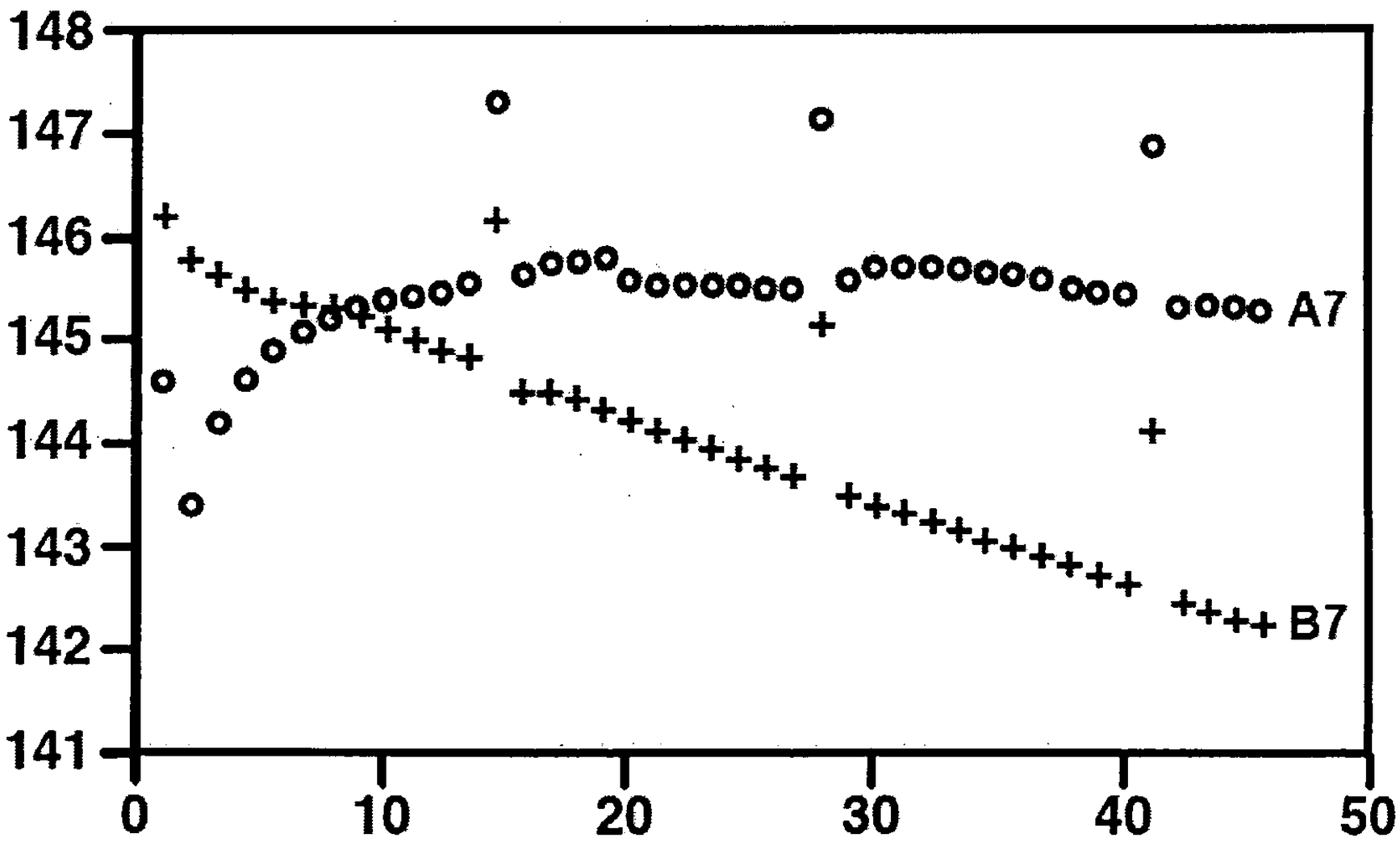

0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
A7
B7
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4

FIG. 8


148
147
146
145
144
143
142
141
A7
B7
0
10
20
30
40
50