

(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
4 août 2011 (04.08.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/091525 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA2011/000108

(22) Date de dépôt international :
28 janvier 2011 (28.01.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2,691,265 28 janvier 2010 (28.01.2010) CA

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
PHOSTECH LITHIUM INC. [CA/CA]; 1475, rue
Marie-Victorin, St-Bruno de Montarville Québec J3V
6B7 (CA).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
GEOFFROY, Denis [CA/CA]; 20 Allées des Brises du
Fleuve No 407, Verdun, H4G 3M5 Québec (CA).
LIANG, Guoxian [CA/CA]; 5340 Boul. Laurier Est, St-
Hyacinthe, Québec J2R 2C4 (CA). **GAUTHIER, Michel**
[CA/CA]; 237 rue Saint-Ignace, La Prairie, Québec J5R
1E6 (CA). **LAHRS, Thornsten** [CA/CA]; 3860 Saint-
Hubert, Apt. 16, Montréal, Québec H2L 4A5 (CA).
RAVET, Nathalie [FR/CA]; 4526 rue de la Roche,
Montréal, Québec H2J 3J6 (CA). **PARENT, Michel** [CA/

CA]; 342, rue Mozart, St-Jean-sur-Richelieu, Québec J3B
8T6 (CA).

(74) Mandataire : **SMART & BIGGAR**; 1000 rue De La
Gauchetière, Bureau 3300, Montréal, Québec H3B 4W5
(CA).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR OPTIMIZING A CATHODE MATERIAL AND CATHODE MATERIAL HAVING ENHANCED ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

(54) Titre : PROCEDE D'OPTIMISATION D'UN MATERIAU DE CATHODE ET MATERIAU DE CATHODE AYANT DES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES AMÉLIORÉES

(57) Abstract : The invention relates to a material $C-A_xM(XO_4)_y$ that consists of particles of a compound of the formula $A_xM(XO_4)_y$, wherein said particles comprise a carbon deposit deposited by means of pyrolysis on at least a portion of the surface thereof, and where: A is Li alone or partially replaced by at most 10 atomic % of Na or K; M is Fe(II), or Mn(II), or mixtures thereof alone or partially replaced by at most 30 atomic % of one or more metals selected from Mn, Ni and Co and/or at most 5 % of Fe(III); XO_4 is PO_4 alone or partially replaced by at most 10 molar % of at least one group selected from SO_4 , SiO_4 and MoO_4 ; and where said material has a calcium impurity content of lower than about 1000 ppm.

(57) Abrégé : Matériau $C-A_xM(XO_4)_y$ constitué par des particules d'un composé répondant à la formule $A_xM(XO_4)_y$, lesquelles particules comportent sur au moins une partie de leur surface un dépôt de carbone déposé par pyrolyse; où A représente Li, seul ou partiellement remplacé par au plus 10% atomique de Na ou K; M représente Fe(II), ou Mn(II) ou leurs mélanges, seul ou partiellement remplacé par au plus 30% atomique d'un ou plusieurs autres métaux choisis parmi Mn, Ni et Co, et/ou par au plus 5% 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 , SiO_4 et MoO_4 , ledit matériau ayant une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm.

WO 2011/091525 A1

PROCEDE D'OPTIMISATION D'UN MATERIAU DE CATHODE ET MATERIAU DE CATHODE AYANT DES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES AMÉLIORÉES

Cette demande revendique le bénéfice de priorité de la demande canadienne 2,691,265, déposée le 28 janvier 2010, dont le contenu est incorporé ici par référence dans son intégralité.

1. Domaine de l'invention

La présente invention concerne un procédé d'optimisation d'un matériau de cathode qui présente ainsi des propriétés électrochimiques améliorées. La présente invention concerne également un matériau qui présente des propriétés électrochimiques améliorées.

2. Description de l'art antérieur

Dans les accumulateurs de type lithium-ion, le composé d'intercalation LiCoO_2 présente de très bonnes propriétés électrochimiques. Cependant, la quantité limitée, le prix du cobalt et les problèmes de sécurité freinent la généralisation de tels accumulateurs lithium-ion dans des applications nécessitant des capacités de stockage élevées. Il a été proposé de remplacer les oxydes de lithium et de métal de transition par des matériaux ayant une structure isotype de l'olivine, plus particulièrement de type LiMPO_4 , où M peut être un métal tel que le fer (Cf. US 5,910,382 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.

Certains matériaux, tel que le LiFePO_4 , présentent une cinétique non optimale, induite par la faible conductivité électronique intrinsèque, qui résulte du fait que les polyanions PO_4 sont liés de manière covalente. Cependant, l'utilisation d'une fine couche de carbone pyrolytique à la surface de tels matériaux (comme décrit dans EP 1049182, CA 2,307,119, US 6,855,273, US 6,962,666, US 7,344,659, US 7,457,018, WO 02/27823 & WO 02/27824) a permis de développer et de commercialiser un produit phosphate portant un dépôt de carbone pyrolytique

conducteur électronique (par exemple le C-LiFePO₄) de grade batterie qui a une capacité élevée et qui peut fournir une puissance élevée. Dans le cas spécifique du phosphate de lithium et de fer, ce matériau peut en outre être modifié par remplacement partiel des cations Fe par des cations métalliques isovalents ou aliovalent, tels que par exemple et sans limitation, Mn, Ni, Co, Mg, Mo, Nb, Ti, Al, Ta, Ge, La, Y, Yb, Sm, B, Ce, Hf, Cr, Zr, Bi, Zn, Ca et W, ou par remplacement partiel de l'oxyanion PO₄ par SiO₄, SO₄ ou MoO₄ (comme décrit dans US 6,514,640).

Dans le cas spécifique du C-LiFePO₄, le potentiel de la cathode C-LiFePO₄ de 3,5 V vs Li⁺/Li⁰ en fait aussi un candidat idéal pour les batteries de technologie lithium métal polymère (LMP) utilisant une anode de lithium métallique, en remplacement des oxydes de vanadium. Ces batteries utilisent en effet comme électrolyte conducteur ionique un polymère sec de la famille des polyéthers dans lequel est dissous un sel de lithium, dont la fenêtre de stabilité électrochimique est de l'ordre de 4 V vs Li⁺/Li⁰. L'utilisation du C-LiFePO₄ permet de concevoir des batteries LMP pour les véhicules électriques présentant d'excellentes performances en cyclage et une sécurité améliorée.

Résumé de l'invention

Il est apparu que certains lots de matériau oxyanion de métal lithié ou partiellement lithié comportant un dépôt de carbone pyrolytique à leur surface (notamment dans le cas où le matériau est le C-LiFePO₄) posaient des problèmes spécifiques lorsque utilisés comme cathode, par exemple dans le cas spécifique d'une batterie LMP, notamment dans leurs propriétés électrochimiques. Ces problèmes ont été notamment identifiés en premier lieu par l'accroissement de l'impédance spécifique de surface (dénommée « ASI » à partir de la terminologie anglaise « Area Specific Impedance ») des batteries, cette augmentation étant préjudiciable aux performances de la batterie.

Ces problèmes spécifiques ont conduit les inventeurs à initier un programme de R&D permettant d'identifier et de solutionner ce problème. Suite à de

nombreuses expériences avec différents lots du matériau illustratif et non-limitatif C-LiFePO₄, les inventeurs ont remarqués que, de façon surprenante, l'augmentation de l'ASI des batteries LMP était corrélée à la présence de faibles taux d'impuretés contenant du calcium. Aucun document de l'art antérieur n'enseigne ni ne suggère l'effet négatif des impuretés contenant du calcium sur l'ASI des batteries LMP.

En conséquence, la présente invention vise un matériau oxyanion de métal lithié ou partiellement lithié comportant un dépôt de carbone pyrolytique à la surface qui présente des propriétés électrochimiques améliorées, comme par exemple, lorsque utilisé comme cathode dans une batterie de technologie LMP.

Dans un aspect non-limitatif, la présente invention vise aussi une électrode qui contient le matériau défini plus haut et l'utilisation de cette électrode dans une batterie de technologie LMP.

Dans un aspect non-limitatif, la présente invention vise aussi un matériau C-A_xM(XO₄)_y constitué par des particules d'un composé répondant à la formule A_xM(XO₄)_y, où les particules comportent sur au moins une partie de leur surface un dépôt de carbone déposé par pyrolyse, où : A représente Li, seul ou partiellement remplacé par au plus 10% atomique de Na ou K; M représente Fe(II), ou Mn(II), ou leurs mélanges, seul ou partiellement remplacé par au plus 30% atomique d'un ou plusieurs autres métaux choisis parmi Ni et Co, et/ou par au plus 10% atomique d'un ou plusieurs métaux aliovalents ou isovalents autres que Ni ou Co, et/ou par au plus 5% atomique de Fe(III); XO₄ représente PO₄ seul ou partiellement remplacé par au plus 10% molaire d'au moins un groupe choisi parmi SO₄, SiO₄ et MoO₄; 0 < x ≤ 2 et 0 < y ≤ 2, les coefficients x et y étant choisis indépendamment pour assurer l'électroneutralité de l'oxyde complexe; et où le matériau a une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm.

Dans un autre aspect non-limitatif, la présente invention vise un procédé afin d'améliorer les propriétés électrochimiques d'une batterie de technologie lithium métal polymère (LMP), où la batterie comprend un matériau oxyanion de métal lithié ou partiellement lithié comportant des particules d'un composé répondant à la

formule $A_xM(XO_4)_y$, où les particules comportent sur au moins une partie de leur surface un dépôt de carbone déposé par pyrolyse, où : A représente Li, seul ou partiellement remplacé par au plus 10% atomique de Na ou K; M représente Fe(II), ou Mn(II), ou leurs mélanges, seul ou partiellement remplacé par au plus 30% atomique d'un ou plusieurs autres métaux choisis parmi Ni et Co, et/ou par au plus 10% atomique d'un ou plusieurs métaux aliovalents ou isovalents autres que Ni ou Co, et/ou par au plus 5% atomique de Fe(III); et XO_4 représente PO_4 seul ou partiellement remplacé par au plus 10% molaire d'au moins un groupe choisi parmi SO_4 , SiO_4 et MoO_4 ; $0 < x \leq 2$ et $0 < y \leq 2$, les coefficients x et y étant choisis indépendamment pour assurer l'électroneutralité de l'oxyde complexe, et où le procédé comprend : (i) détermination de la teneur en calcium présent comme impureté (a) d'un matériau oxyanion de métal lithié ou partiellement lithié comportant des particules d'un composé répondant à la formule $A_xM(XO_4)_y$, (b) d'un matériau oxyanion de métal lithié ou partiellement lithié comportant des particules d'un composé répondant à la formule $A_xM(XO_4)_y$ où les particules comportent sur au moins une partie de leur surface un dépôt de carbone déposé par pyrolyse, ou (c) des précurseurs de (a) ou (b) ; et (ii) sélection parmi (a), (b) ou (c) du matériau ou précurseurs contenant une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm, préférentiellement inférieure à environ 500 ppm, plus préférentiellement inférieure à environ 300 ppm, plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm.

Dans un mode de réalisation, le procédé défini précédemment comprend, durant la synthèse des matériaux et (ou) durant des étapes de lavages, l'utilisation d'une eau qui est peu ou pas calcaire afin que dans le produit $C-A_xM(XO_4)_y$ la teneur en calcium présent comme impureté soit inférieure à environ 1000 ppm, préférentiellement inférieure à environ 500 ppm, plus préférentiellement inférieure à environ 300 ppm, plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm.

Dans un mode de réalisation, le film de carbone est un dépôt uniforme, adhérent et non poudreux. Il représente environ de 0,03 à environ 15% en poids, de préférence environ de 0,5 à environ 5% en poids par rapport au poids total du

matériau. Dans un mode de réalisation, le matériau de la présente invention, lorsqu'utilisé comme matériau de cathode, présente au moins un plateau de décharge/charge à environ 3,4-3,5 V vs Li^+/Li^0 , caractéristique du couple $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$.

Dans un autre aspect non-limitatif, la présente invention vise un matériau MPO_4 , éventuellement hydraté, pour la synthèse de C-LiMPO_4 par un procédé thermique, où le matériau a une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm, M est un métal représentant au moins 70% atomique de Fe(II) . Dans un mode de réalisation, le matériau MPO_4 pour la synthèse de C-LiMPO_4 par un procédé thermique, est caractérisé par une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 500 ppm, préférablement inférieure à environ 300 ppm, plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm.

Dans un autre aspect non-limitatif, l'impureté comprenant du calcium est essentiellement présente à la surface du matériau MPO_4 .

Dans un mode spécifique de réalisation, M représente Fe(II) , le matériau FePO_4 , éventuellement hydraté, pour la synthèse de C-LiFePO_4 par un procédé thermique, est caractérisé par une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm, préférentiellement inférieure à environ 500 ppm, préférablement inférieure à environ 300 ppm, plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm.

Dans un autre aspect non-limitatif, l'impureté comprenant du calcium est essentiellement présente à la surface du matériau FePO_4 .

Ces aspects et d'autres caractéristiques de la présente invention seront maintenant rendus évidents pour l'homme du métier à la révision de la description suivante de modes particuliers de réalisation de l'invention.

Description de l'invention

Suite à de nombreuses expériences, les inventeurs ont remarqués que, de façon surprenante, l'augmentation de l'ASI des batteries LMP était corrélée à la

présence d'impuretés contenant du calcium.

Dans une mise en œuvre non-limitative de ce concept, les inventeurs ont utilisé du C-LiFePO₄ synthétisé par un procédé thermique à l'état solide. Ce procédé thermique à l'état solide consiste à mélanger des sources de Li, Fe et PO₄ avec un composé organique. Plus précisément, du carbonate de lithium (Li₂CO₃), du phosphate de fer (FePO₄) et un polymère sont mixés, puis ce mélange cuit sous atmosphère réductrice dans un four rotatif à la sortie duquel est obtenu le matériau de cathode C-LiFePO₄. Dans cet exemple spécifique, les inventeurs ont corrélié l'origine du calcium présent comme impureté à la matière première FePO₄, pouvant contenir des impuretés à base de calcium, en particulier des phosphates ou carbonates de calcium peu solubles en milieu aqueux. Ces impuretés comprenant du calcium se retrouvent *in fine* dans le produit C-LiFePO₄.

Dans cette mise en œuvre non-limitative, les inventeurs ont observé une augmentation de l'ASI au cours du cyclage de batteries LMP avec des lots de C-LiFePO₄ ne contenant que de très faibles quantités de calcium présent comme impureté, soit quelques centaines de ppm telles que déterminées par microanalyses chimiques (torche à plasma, etc.). On peut avancer des explications à cet effet surprenant sans que cela ne soit une limite à l'invention. Lors de la fabrication de certains lots de FePO₄, il est possible que l'utilisation d'une eau calcaire durant la synthèse et/ou des étapes de lavages conduise au dépôt de sels de calcium peu solubles dans l'eau, en particulier des carbonates et des phosphates (par exemple CaHPO₄, Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃, etc.), à la surface du FePO₄ utilisé comme matière première pour la synthèse du produit C-LiFePO₄. On peut supposer que ce calcium présent comme impureté se retrouve tout ou en partie à la surface du C-LiFePO₄, par exemple, mais sans limitation, sous la forme d'un phosphate de calcium, lithié ou non. L'analyse XPS de la surface de C-LiFePO₄ contenant du calcium présent comme impureté a confirmé sa présence à la surface du matériau.

L'observation des effets néfastes de la présence de calcium présent comme impureté dans la technologie LMP peut s'expliquer par la très forte viscosité de

l'électrolyte, contrairement à un électrolyte liquide, entraînant la formation d'une interface limitant les transferts ioniques entre l'électrolyte et la cathode. De plus, l'électrolyte polymère à base de polyéthers ayant un fort pouvoir solvatant, on peut supposer, sans que cela ne soit une limite à l'invention, que les impuretés à base de calcium interagissent ou sont au moins partiellement solubilisées par celui-ci. Cet effet peut être renforcé par le sel de lithium du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (dénommé « LiTFSI ») couramment utilisé pour les électrolytes des batteries LMP, en effet l'anion TFSI est capable d'emmener en solution de nombreux cations, incluant les cations divalents comme le calcium. Un électrolyte polymère n'est conducteur que s'il présente une structure amorphe, c'est-à-dire désorganisée, structure la plus apte à dissocier et à solvater le sel. Toute amorce de cristallisation fait augmenter l'énergie de cohésion du polymère et a des conséquences néfastes sur la conductivité ionique du matériau. Une telle structure amorphe n'est obtenue qu'en se plaçant à une température supérieure à la température de transition vitreuse T_g qui doit donc être la plus basse possible. La valeur de T_g peut évoluer en fonction de la quantité de sel solvaté dans le polymère, et également suivant la nature du cation pour un anion donné. Une impureté contenant du calcium divalent présente à la surface du matériau $C-A_xM(XO_4)_y$ peut ainsi augmenter localement à l'interface avec l'électrolyte la température de transition vitreuse de l'électrolyte, voir former des composés définis microcristallins à haut point de fusion, ce qui se traduit par un accroissement des résistances d'interfaces et donc de l'ASI.

C'est pourquoi, dans un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention comprend, durant la synthèse des matériaux et (ou) durant des étapes de lavages, l'utilisation d'une eau qui est peu ou pas calcaire afin que dans le produit $C-A_xM(XO_4)_y$ la teneur en calcium présent comme impureté soit inférieure à environ 1000 ppm, préférentiellement inférieure à environ 500 ppm, plus préférentiellement inférieure à environ 300 ppm, plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm. L'homme du métier sera en mesure d'obtenir une eau qui est peu ou pas calcaire sans effort anormal.

Le but des nombreuses expériences rapportées ici était donc d'identifier les

causes de la dégradation inattendue des performances de batteries utilisant des lots de C-LiFePO_4 à priori similaire et d'identifier une composition optimisée pour les batteries de technologie lithium métal polymère contenant le matériau $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$.

Dans un mode de réalisation particulier, le matériau de la présente invention, désigné dans ce mémoire descriptif par "matériau $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ ", est constitué par des particules d'un composé répondant à la formule $\text{A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ qui ont une structure olivine et qui portent sur au moins une partie de leur surface un dépôt de carbone déposé par pyrolyse, où :

- A représente Li, seul ou partiellement remplacé par au plus 10% atomique de Na ou K;
- M représente Fe(II), ou Mn(II), ou leurs mélanges, seul ou partiellement remplacé par au plus 30% atomique d'un ou plusieurs autres métaux choisis parmi Ni et Co, et/ou par au plus 10% atomique d'un ou plusieurs métaux aliovalents ou isovalents autres que Ni ou Co, et/ou par au plus 5% atomique de Fe(III); et
- XO_4 est un oxyanion et représente PO_4 seul ou partiellement remplacé par au plus 10% molaire d'au moins un groupe choisi parmi SO_4 , SiO_4 et MoO_4 ;
- $0 < x \leq 2$ et $0 < y \leq 2$, les coefficients x et y étant choisis indépendamment pour assurer l'électroneutralité de l'oxyde complexe,

le matériau étant caractérisé en ce qu'il a une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm.

Dans un mode de réalisation particulier, le matériau $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ précédent est caractérisé en ce qu'il a une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 500 ppm, de préférence moins de environ 300 ppm, et plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm.

Dans un 2^{ème} mode de réalisation particulier, le matériau $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ de la présente invention est constitué par des particules d'un composé répondant à la formule $\text{A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ qui ont une structure olivine et qui portent sur au moins une

partie de leur surface un dépôt de carbone déposé par pyrolyse, où :

- 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 30% 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, Cu, Hf, Cr, Zr, Bi, Zn, B, Ca et W, et/ou par au plus 5% atomique de Fe(III); et
- XO_4 est un oxyanion et représente PO_4 seul ou partiellement remplacé par au plus 10% molaire d'au moins un groupe choisi parmi SO_4 , SiO_4 et MoO_4 ;
- $0 < x \leq 2$ et $0 < y \leq 2$, les coefficients x et y étant choisis indépendamment pour assurer l'électroneutralité de l'oxyde complexe,

le matériau étant caractérisé en ce qu'il a une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm.

Dans un mode de réalisation particulier, le matériau $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ précédent est caractérisé en ce qu'il a une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 500 ppm, de préférence inférieure à environ 300 ppm, plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm.

Dans un 3^{ème} mode de réalisation particulier, le matériau $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ est C-LiMPO_4 constitué par des particules d'un composé répondant à la formule LiMPO_4 qui a une structure olivine et qui porte sur au moins une partie de sa surface un dépôt de carbone déposé par pyrolyse, M représentant au moins 70% atomique de Fe(II), et caractérisé en ce qu'il a une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm, de préférence inférieure à environ 500 ppm, préférentiellement inférieure à environ 300 ppm, et plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm.

Dans un 4^{ème} mode de réalisation particulier, le matériau $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ est

C-LiFePO₄ constitué par des particules d'un composé répondant à la formule LiFePO₄ qui a une structure olivine et qui porte sur au moins une partie de sa surface un dépôt de carbone déposé par pyrolyse, et caractérisé en ce qu'il a une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm, de préférence inférieure à environ 500 ppm, préférentiellement inférieure à environ 300 ppm, et plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm.

La teneur en calcium présent comme impureté d'un matériau selon l'invention peut être mesurée à l'aide d'appareillages couramment utilisés dans l'industrie, en particulier les torches à plasma permettant de réaliser des microanalyses chimiques (plasma à couplage inductif, etc.), on peut citer par exemple les spectromètres ICP de la société Horiba Scientific. L'analyse consiste fréquemment en une minéralisation par voie humide, par dissolution acide de l'échantillon, puis la solution obtenue est injectée dans le plasma sous forme d'un aérosol. La teneur des différents éléments est ensuite déterminée grâce à des détecteurs basés sur la spectrométrie d'émission optique ou la spectrométrie de masse.

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 $\text{LiFe}_{1-(x+y)}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{PO}_4$, le choix de M' parmi Mn, Ni et Co permet d'ajuster les potentiels de décharge moyen du matériau de cathode. Le choix de M'' parmi, par exemple, Mg, Mo, Nb, Ti, Al, B, Zr, Ca et W peut permettre d'ajuster les propriétés cinétiques du matériau de cathode.

Parmi les matériaux de l'invention, ceux dans lesquels l'oxyde complexe $\text{A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ répond à la formule $\text{LiFe}_{1-(x+y)}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{PO}_4$, avec $x+y \leq 0,3$ sont particulièrement préférés.

Dans le cadre de la présente invention, l'expression « particules » englobe aussi bien des particules élémentaires que des agglomérats de particules élémentaires, également dénommés particules secondaires. La dimension des particules élémentaires est de préférence comprise entre 10 nm et 3 µm. 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 50 m^2/g .

Dans un mode particulier de l'invention, le matériau $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ est composé de particules primaires de tailles microniques, principalement de plus d'environ 1 μm et préféablement entre environ 1 μm et environ 5 μm . La taille des particules secondaires est préféablement entre environ 1 μm et environ 10 μm .

Dans un autre mode particulier de l'invention, le matériau $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ est composé de particules primaires avec une distribution de tailles de particules D_{50} comprise entre environ 1 μm et environ 5 μm , et tel que la distribution de taille des particules secondaires D_{50} est comprise entre environ 1 μm et environ 10 μm .

Dans un autre mode particulier de l'invention, le matériau $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ est caractérisé en ce que la dimension des particules élémentaires est comprise entre 10 nm et 3 μm et la dimension des agglomérats est comprise entre 100 nm et 30 μm .

Le matériau $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ peut être préparé par divers procédés, il peut être obtenu par exemple par voie hydrothermale (Cf. WO 05/051840), par voie thermique à l'état solide (Cf. WO 02/027823 et WO 02/027824), ou par voie fondue (Cf. WO 05/062404).

Dans un mode de synthèse préféré du matériau $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$, la synthèse est mise 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 ; et

e) un composé source de carbone conducteur;

la synthèse est effectuée en continu dans un four en contrôlant la composition de l'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 $A_xM(XO_4)_y$ 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, dans des conditions optimales, le matériau $C-A_xM(XO_4)_y$ récupéré à la sortie du four contient moins de environ 200 ppm d'eau.

Dans un mode de synthèse particulier, 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 meta ou les poly silicates de lithium, le sulfate de lithium, l'oxalate de lithium et l'acétate de lithium, et un mélange quelconque de ceux-ci. Le composé source b) est un composé du fer choisi par exemple dans le groupe constitué par 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) , et un mélange quelconque de ceux-ci. Le composé source c) est un composé du phosphore choisi par exemple 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) . 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 $A_xM(XO_4)_y$ 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 $A_xM(XO_4)_y$. 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 $A_xM(XO_4)_y$ 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 complètement les particules d'oxyde complexe.

Le composé source e) peut être choisi par exemple dans le groupe constitué par 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 un mélange quelconque de ceux-ci. Comme exemple de polymères, on peut citer les polyoléfines, les polybutadiènes, l'alcool polyvinylique, le polyvinyle butyrale, 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 naphthalène, du pérylène, de l'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 environ 100 et environ 1300°C, et plus particulièrement entre

environ 400 et environ 1200°C, de préférence en présence d'un gaz porteur inerte. (Cf. par exemple US 2002/195591 et US 2004/157126).

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

Dans un mode de synthèse particulier le matériau C-LiFePO₄ est préparé par un procédé thermique à l'état solide à partir du phosphate de fer (FePO₄), de carbonate de lithium (Li₂CO₃) et d'un composé organique source de carbone.

Un matériau C-A_xM(XO₄)_y selon l'invention est particulièrement utile comme cathode dans une batterie de technologie lithium métal polymère (LMP), utilisant une anode de lithium métallique et un électrolyte solide polymère plastifié ou non.

Dans un mode de réalisation particulier, la cathode est constituée de préférence par un matériau composite appliqué sur un collecteur, le matériau composite comprenant C-A_xM(XO₄)_y, un polymère solvantant salifié ou non comme liant, de préférence le polymère qui forme le solvant de l'électrolyte, et un matériau favorisant la conduction électronique. Le matériau favorisant la conduction électronique est choisi avantageusement parmi le noir de carbone (Ketjenblack, etc.), 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, les nanotubes de carbone et le graphène.

Le polymère solvantant est choisi avantageusement parmi les polymères comprenant des segments polyéthers, la dissolution d'un sel de lithium dans ce polymère permettant de préparer un électrolyte polymère solide. Comme exemples de polyéthers utilisables dans le cadre de la présente invention pour former l'électrolyte, on peut citer le poly(oxyde d'éthylène) et les copolymères qui sont obtenus à partir d'oxyde d'éthylène et d'au moins un oxirane substitué, et qui comprennent au moins 60% d'unités récurrentes -CH₂-CH₂O- dérivées de l'oxyde d'éthylène. Les unités récurrentes dérivées d'un oxirane substitué peuvent être des unités -O-CH₂-CHR- (dérivées d'un oxirane CH₂-CHR-O) dans lesquelles R est un

radical alkyle, choisi de préférence parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 16 atomes de carbone, plus préférentiellement parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone. Les unités récurrentes dérivées d'un oxirane substitué peuvent en outre être des unités $-O-CH_2-CHR'-$ (dérivées d'un oxirane $CH_2-CHR'-O$), dans lesquelles R' est un groupement capable de polymériser par voie radicalaire. Un tel groupement peut être choisi parmi ceux qui comportent une double liaison, par exemple un groupe vinyle, allyle, vinylbenzyle ou acryloyle. Comme exemples de tels groupements, on peut citer les groupements qui répondent à la formule $CH_2=CH-(CH_2)_q-(O-CH_2)_p-$ avec $1 < q < 6$ et $p = 0$ ou 1 , ou à la formule $CH_3-(CH_2)_y-CH=CH-(CH_2)_x-(OCH_2)_p-$, avec $0 < x+y < 5$ et $p = 0$ ou 1 . Un polyéther utile pour la présente invention peut comporter des unités récurrentes dérivées de divers oxiranes substitués. Dans un mode de réalisation, le polyéther utilisé selon la présente invention comporte des unités récurrentes dérivées d'au moins un oxirane substitué dans lequel le substituant comprend une fonction polymérisable. À titre d'exemple, on peut citer l'allylglycidyléther.

L'électrolyte polymère peut également être constitué par un mélange de polymères, par exemple sans limitation, par le mélange d'un polymère solvant et d'un polymère non-solvant et/ou au moins partiellement soluble dans le polymère solvant (Cf. FR 2,881,275 et WO 2009/079757).

Dans un mode de réalisation particulier, le sel de lithium peut être choisi notamment parmi $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, LiC_4BO_8 , $Li(C_2F_5SO_2)_2N$, $Li[(C_2F_5)_3PF_3]$, $LiCF_3SO_3$, $LiCH_3SO_3$, $LiN(SO_2F)$ et $LiN(SO_2CF_3)_2$.

L'électrolyte polymère ainsi formé peut être optionnellement plastifié par au plus 30% en poids d'un solvant liquide, un plastifiant ou un polymère de faible masse.

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

La cathode est élaborée à partir d'un matériau $C-A_xM(XO_4)_y$ de la présente

invention ayant une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm, de préférence inférieure à environ 500 ppm, préférablement inférieure à environ 300 ppm, plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm.

Un matériau $C\text{-LiFePO}_4$ et un matériau $C\text{-LiMPO}_4$ dans lequel M représente au moins 70% atomique de Fe partiellement remplacé par Mn, Nb ou Mg sont particulièrement préférés comme matière active de cathode.

Ce qui précède est considéré comme une illustration des principes de l'invention. En outre, puisque de nombreuses modifications et changements apparaîtront à l'homme du métier, il n'est pas souhaitable de limiter l'invention aux exemples précis et aux réalisations représentés et décrits, et, par conséquent, toutes les modifications appropriées et équivalentes peuvent être invoquées, relevant de la portée de l'invention.

Exemples

Le procédé selon l'invention a été mis en œuvre de manière comparative avec les techniques de l'art antérieur, afin de démontrer qu'une très faible teneur en calcium présent comme impureté avait un effet favorable sur les performances du matériau $C\text{-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ utilisé comme matériau de cathode dans une batterie de technologie lithium métal polymère.

Exemple 1 : Synthèse de $C\text{-LiFePO}_4$ par une voie thermique à l'état solide

On a préparé un mélange contenant $\text{FePO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (1 mole) et Li_2CO_3 (1 mole, taux de pureté : 99,9%), et 5% de polyéthylène-block-poly(éthylène glycol) contenant 50% d'oxyde d'éthylène, 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 $C\text{-LiFePO}_4$ 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 13,4 m²/g et une teneur en carbone de 1,7% en poids.

Cette synthèse a été répétée avec des lots sélectionnés de FePO₄ contenant plus ou moins de calcium comme impureté, le tableau ci-dessous donnant les teneurs en calcium (Ca) déterminés par microanalyses (torche à plasma) dans le produit final C-LiFePO₄.

Échantillons C-LiFePO ₄	Teneur en Ca dans C-LiFePO ₄ (ppm)
A	52
B	260
C	1100
D	3200

Ces synthèses ont été répétées avec des lots de FePO₄ dont le Fe(II) est substitué par 5% atomique respectivement de magnésium (Mg) et de manganèse (Mn), et contenant du calcium présent comme impureté. Le tableau ci-dessous donne les teneurs en calcium (Ca) déterminés par microanalyses (torche à plasma) dans les produits finaux C-LiFe_{0.95}Mg_{0.05}PO₄ et C-LiFe_{0.95}Mn_{0.05}PO₄.

Échantillons	Teneur en Ca dans	Échantillons	Teneur en Ca dans
C-LiFe _{0.95} Mg _{0.05} PO ₄	C-LiFe _{0.95} Mg _{0.05} PO ₄ (ppm)	C-LiFe _{0.95} Mn _{0.05} PO ₄	C-LiFe _{0.95} Mn _{0.05} PO ₄ (ppm)
A-Mg	45	A-Mn	66
B-Mg	320	B-Mn	300
C-Mg	1200	C-Mn	1050
D-Mg	2950	D-Mn	3050

Exemple 2 : Préparation de batteries lithium métal polymère

Dans les différentes batteries assemblées dans cet exemple, les cathodes sont élaborées avec les matériaux de cathodes C-LiFePO₄ obtenus à l'exemple 1. Les batteries LMP ont été préparées selon le mode opératoire suivant. On a mélangé soigneusement pendant 1 heure, 2,06 g de C-LiFePO₄, 1,654 g de poly(oxyde d'éthylène) ayant une masse moléculaire de 100 000 (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 Exopack Advanced Coatings™), 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. Les cathodes contiennent 4 mg/cm² de C-LiFePO₄.

Des batteries A1, B1, C1 et D1 du type « bouton » ont été assemblées et scellées en boîte à gants pour chaque échantillons A, B, C et D, en utilisant les feuilles d'aluminium carbonées portant le revêtement contenant ces phosphates comme cathode, un film de lithium métallique comme anode et un film de poly(oxyde d'éthylène) contenant 30% en poids de LiTFSI (fourni par la société 3M).

Les batteries A1, B1, C1 et D1 ont été soumises à un cyclage intentiostatique à un régime de C/4 à 80°C entre 2 et 3,8 Volts vs Li⁺/Li⁰. L'ASI a été déterminée en

début de décharge à un régime de C/4 par la méthode couramment utilisée de l'interruption de courant (1 seconde dans le présent cas), et ce au 5^{ème} et au 100^{ème} cycle. Les résultats indiqués (ASI en Ohm.cm²) dans le tableau ci-dessous confirment le rôle néfaste du calcium présent comme impureté dans C-LiFePO₄ utilisé comme cathode d'une batterie de technologie lithium métal polymère.

Échantillons C-LiFePO ₄	ASI 5 ^{ème} cycle	ASI 100 ^{ème} cycle
A	161	164
B	162	195
C	161	302
D	163	604

Des batteries A1-Mg, B1-Mg, C1-Mg et D1-Mg et respectivement A1-Mn, B1-Mn, C1-Mn et D1-Mn du type « bouton » ont été assemblées et scellées en boîte à gants pour chaque échantillons A-Mg, B-Mg, C-Mg et D-Mg et respectivement A-Mn, B-Mn, C-Mn et D-Mn, en utilisant les feuilles d'aluminium carbonées portant le revêtement contenant ces phosphates comme cathode, un film de lithium métallique comme anode et un film de poly(oxyde d'éthylène) contenant 30% en poids de LiTFSI (fourni par la société 3M).

Ces batteries ont été caractérisées à l'identique des batteries A1, B1, C1 et D1, on a pu également observer un accroissement similaire de l'ASI en corrélation avec la quantité de calcium présent comme impureté.

Bien que l'invention ait été décrite en détail en référence à certains modes de réalisation de celle-ci, les variations et les améliorations sont possibles sans sortir de l'esprit de l'invention. Tous les matériaux et (ou) les méthodes décrites et revendiquées ici peuvent être formulées et exécutées sans expérimentation excessive à la lumière de l'invention. Bien que les matériaux et les méthodes de

cette invention ont été décrits en termes de modes de réalisation préférés, il sera évident pour l'homme du métier que les variations peuvent être appliquées au matériau et (ou) les méthodes et les étapes ou dans la séquence des étapes de la méthode décrite ci-dessus sans sortir du concept, de l'esprit et de la portée de l'invention. Tous les substituts du même genre et les modifications qui apparaîtront à l'homme du métier sont réputés être dans l'esprit, la portée et le concept de l'invention tel que défini par les revendications en annexe.

Toutes les références citées dans ce document sont incorporées par référence dans leur intégralité.

Revendications :

1. Matériau $C-A_xM(XO_4)_y$ constitué par des particules d'un composé répondant à la formule $A_xM(XO_4)_y$ où les particules comportent sur au moins une partie de leur surface un dépôt de carbone déposé par pyrolyse, où :

- A représente Li, seul ou partiellement remplacé par au plus 10% atomique de Na ou K;
- M représente Fe(II), ou Mn(II), ou leurs mélanges, seul ou partiellement remplacé par au plus 30% atomique d'un ou plusieurs autres métaux choisis parmi Ni et Co, et/ou par au plus 10% atomique d'un ou plusieurs métaux aliovalents ou isovalents autres que Ni ou Co, et/ou par au plus 5% atomique de Fe(III); et
- XO_4 représente PO_4 seul ou partiellement remplacé par au plus 10% molaire d'au moins un groupe choisi parmi SO_4 , SiO_4 et MoO_4 ; et
- $0 < x \leq 2$ et $0 < y \leq 2$, les coefficients x et y étant choisis indépendamment pour assurer l'électroneutralité de l'oxyde complexe,

et où le matériau est **caractérisé en ce qu'il** a une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm, préférentiellement inférieure à environ 500 ppm, plus préférentiellement inférieure à environ 300 ppm, et plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm.

2. Matériau selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** M représente Fe(II), seul ou partiellement remplacé par au plus 30% 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, Cu, Hf, Cr, Zr, Bi, Zn, B, Ca et W et/ou par au plus 5% atomique de Fe(III).

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

4. Matériau selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le dépôt de carbone représente environ de 0,03 à environ 15% en poids par rapport au poids total.
5. Matériau selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le calcium présent comme impureté est principalement déposé à la surface du matériau $C-A_xM(XO_4)_y$.
6. Matériau selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le calcium présent comme impureté est principalement sous la forme d'un phosphate de calcium, comprenant optionnellement du lithium.
7. Matériau selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau $C-A_xM(XO_4)_y$ est du $C-LiFePO_4$.
8. Matériau selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** est constitué par des particules élémentaires et des agglomérats de particules élémentaires.
9. Matériau selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la dimension des particules élémentaires est comprise entre environ 10 nm et environ 3 μm et la dimension des agglomérats est comprise entre environ 100 nm et environ 30 μm .
10. Matériau selon la revendication 9, **caractérisé en ce qu'il** a une surface spécifique entre environ 5 m^2/g et environ 50 m^2/g .
11. Matériau selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la dimension des particules élémentaires est comprise entre environ 1 μm et environ 5 μm .
12. Matériau selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la dimension des agglomérats est comprise entre environ 1 μm et environ 10 μm .
13. Matériau selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau $C-A_xM(XO_4)_y$ est constitué par des particules élémentaires et des agglomérats de particules élémentaires, où les particules élémentaires ont une distribution de tailles de particules D_{50} comprise entre environ 1 μm et environ 5 μm et où les agglomérats ont une distribution de tailles D_{50} comprise entre environ 1 μm et environ 10 μm .

14. Électrode constituée par un film de matériau composite déposé sur un substrat conducteur formant collecteur de courant, **caractérisée en ce que** le matériau composite comprend le matériau $C-A_xM(XO_4)_y$ selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, un liant et un composé conducteur électronique.
15. Électrode selon la revendication 14, **caractérisée en ce que** le liant est un polymère composé au moins de 60% d'unités récurrentes $-CH_2-CH_2O-$ dérivées de l'oxyde d'éthylène, dans lequel est optionnellement dissous un sel de lithium.
16. Électrode selon la revendication 15, **caractérisée en ce que** lorsque le sel de lithium est présent, ce sel comprend $LiN(SO_2CF_3)_2$.
17. Batterie comprenant une anode, une cathode et un électrolyte polymère contenant un sel de lithium, **caractérisée en ce que** la cathode comprend le matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.
18. Batterie selon la revendication 17, **caractérisée en ce qu'elle** est de technologie lithium métal polymère (LMP).
19. Batterie selon la revendication 17, **caractérisée en ce que** l'électrolyte est un polymère composé au moins de 60% d'unités récurrentes $-CH_2-CH_2O-$ dérivées de l'oxyde d'éthylène, dans lequel est dissous un sel de lithium.
20. Batterie selon la revendication 19, **caractérisée en ce que** le sel de lithium comprend $LiN(SO_2CF_3)_2$.
21. Batterie selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, **caractérisée en ce que** l'anode est du lithium métallique.
22. Procédé afin d'améliorer les propriétés électrochimiques d'une batterie de technologie lithium métal polymère (LMP), comprenant une anode, une cathode et un électrolyte polymère contenant un sel de lithium, où la cathode comprend un matériau $C-A_xM(XO_4)_y$, **caractérisé en ce que** le procédé comprend :
- (i) une détermination de la teneur en calcium présent comme impureté :

- (a) d'un matériau oxyanion de métal lithié ou partiellement lithié comportant des particules d'un composé répondant à la formule $A_xM(XO_4)_y$,
 - (b) d'un matériau oxyanion de métal lithié ou partiellement lithié comportant des particules d'un composé répondant à la formule $A_xM(XO_4)_y$ où les particules comportent sur au moins une partie de leur surface un dépôt de carbone déposé par pyrolyse, ou
 - (c) des précurseurs de (a) ou (b) ;
- (ii) une sélection parmi (a), (b) ou (c) du matériau ou précurseurs contenant une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm, de préférence inférieure à environ 500 ppm, préférentiellement inférieure à environ 300 ppm, et plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm, destiné à la fabrication de la cathode, et

où :

- A représente Li, seul ou partiellement remplacé par au plus 10% atomique de Na ou K;
- M représente Fe(II), ou Mn(II), ou leurs mélanges, seul ou partiellement remplacé par au plus 30% atomique d'un ou plusieurs autres métaux choisis parmi Ni et Co, et/ou par au plus 10% atomique d'un ou plusieurs métaux aliovalents ou isovalents autres que Ni ou Co, et/ou par au plus 5% atomique de Fe(III); et
- XO_4 représente PO_4 seul ou partiellement remplacé par au plus 10% molaire d'au moins un groupe choisi parmi SO_4 , SiO_4 et MoO_4 ; et
- $0 < x \leq 2$ et $0 < y \leq 2$, les coefficients x et y étant choisis indépendamment pour assurer l'électroneutralité de l'oxyde complexe.

23. Un matériau MPO_4 , éventuellement hydraté, pour la synthèse de C-LiMPO₄

par un procédé thermique, M est un métal représentant au moins 70% atomique de Fe(II), **caractérisé en ce que** le matériau a une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm, préférentiellement inférieure à environ 500 ppm, plus préférentiellement inférieure à environ 300 ppm, et plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm.

24. Un matériau FePO_4 , éventuellement hydraté, pour la synthèse de C-LiFePO_4 par un procédé thermique, **caractérisé en ce que** le matériau a une teneur en calcium présent comme impureté inférieure à environ 1000 ppm, préférentiellement inférieure à environ 500 ppm, plus préférentiellement inférieure à environ 300 ppm, et plus particulièrement inférieure à environ 100 ppm.

25. Matériau selon la revendication 23 ou 24, **caractérisé en ce que** le calcium présent comme impureté est principalement déposé à sa surface.

26. Matériau selon la revendication 25, **caractérisé en ce que** le calcium présent comme impureté est principalement sous la forme d'un phosphate de calcium, comprenant optionnellement du lithium.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2011/000108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

CIB: *H01M 4/136* (2010.01) , *H01M 10/052* (2010.01) , *H01M 4/58* (2010.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

CIB: *H01M 4/136* (2010.01) , *H01M 10/052* (2010.01) , *H01M 4/58* (2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Base de données: TotalPatent, Base de donnée canadienne (Intellect), Scopus, ACS Publications, PatentSurf, Knovel.

Mots clés: carbone, pyrolyse, calcium, phosphate, impureté, accumulateur, lithium, olivine, LiFePO₄, impédance, phostech lithium, battery, impurity,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CA 2,667,602 A1 (Ravet al.) 29 mai 2008 (29-05-2008)	1-26
A	WO 02/27823 A1 (Armand et al.) 04 avril 2002 (04-04-2002)	1-26
A	EP 1,049,182 A1 (Armand et al.) 02 novembre 2002 (02-11-2002)	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 avril 2011 (07-04-2011)

Date of mailing of the international search report

21 avril 2011 (21-04-2011)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Patrick Mamputu (819) 994-9537

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2011/000108

Documents de brevet Cités dans le Rapport de Recherche	Date de Publication	Famille de brevets Membre(s)	Date de Publication
CA2667602A1	29 Mai 2008 (29-05-2008)	AU2007324398A1 CA2566906A1 CN101558517A EP2089316A2 IL198091D0 JP2010508234T KR20090087456A MX2009004592A US2010297496A1 WO2008062111A2 WO2008062111A3	29 Mai 2008 (29-05-2008) 30 Avril 2008 (30-04-2008) 14 Octobre 2009 (14-10-2009) 19 Août 2009 (19-08-2009) 24 Décembre 2009 (24-12-2009) 18 Mars 2010 (18-03-2010) 17 Août 2009 (17-08-2009) 04 Décembre 2009 (04-12-2009) 25 Novembre 2010 (25-11-2010) 29 Mai 2008 (29-05-2008) 23 Octobre 2008 (23-10-2008)
WO0227823A1	04 April 2002 (04-04-2002)	AU9356801A AU9356901A CA2320661A1 CA2422446A1 CA2423129A1 CN1478310A CN100421289C CN101453020A EP1325525A1 EP1325526A1 JP2004509058T JP2004509447T KR20030045791A KR100879839B1 US2004086445A1 US7285260B2 US2007134554A1 US7457018B2 US2004033360A1 US7601318B2 US2010065787A1 WO0227824A1	08 Avril 2002 (08-04-2002) 08 Avril 2002 (08-04-2002) 26 Mars 2002 (26-03-2002) 04 Avril 2002 (04-04-2002) 04 Avril 2002 (04-04-2002) 25 Février 2004 (25-02-2004) 24 Septembre 2008 (24-09-2008) 10 Juin 2009 (10-06-2009) 09 Juillet 2003 (09-07-2003) 09 Juillet 2003 (09-07-2003) 25 Mars 2004 (25-03-2004) 25 Mars 2004 (25-03-2004) 11 Juin 2003 (11-06-2003) 22 Janvier 2009 (22-01-2009) 06 Mai 2004 (06-05-2004) 23 Octobre 2007 (23-10-2007) 14 Juin 2007 (14-06-2007) 25 Novembre 2008 (25-11-2008) 19 Février 2004 (19-02-2004) 13 Octobre 2009 (13-10-2009) 18 Mars 2010 (18-03-2010) 04 Avril 2002 (04-04-2002)
EP1049182A2	02 November 2000 (02-11-2000)	CA2270771A1 CA2307119A1 CA2307119C CA2625896A1 CA2658728A1 CA2658741A1 CA2658741C CA2658748A1 DE60037609D1 DE60037609T2 DE60041896D1 EP1049182A3 EP1049182B1 EP1796189A2 EP1796189A3 EP1796189B1 JP2001015111A JP2008186807A US2002195591A1 US6855273B2 US2004140458A1 US6962666B2 US2006060827A1 US7344659B2 US2008257721A1 US7815819B2	30 Octobre 2000 (30-10-2000) 30 Octobre 2000 (30-10-2000) 28 Juillet 2009 (28-07-2009) 30 Octobre 2000 (30-10-2000) 30 Octobre 2000 (30-10-2000) 30 Octobre 2000 (30-10-2000) 28 Septembre 2010 (28-09-2010) 30 Octobre 2000 (30-10-2000) 14 Février 2008 (14-02-2008) 08 Janvier 2009 (08-01-2009) 07 Mai 2009 (07-05-2009) 11 Février 2004 (11-02-2004) 02 Janvier 2008 (02-01-2008) 13 Juin 2007 (13-06-2007) 20 Juin 2007 (20-06-2007) 25 Mars 2009 (25-03-2009) 19 Janvier 2001 (19-01-2001) 14 Août 2008 (14-08-2008) 26 Décembre 2002 (26-12-2002) 15 Février 2005 (15-02-2005) 22 Juillet 2004 (22-07-2004) 08 Novembre 2005 (08-11-2005) 23 Mars 2006 (23-03-2006) 18 Mars 2008 (18-03-2008) 23 Octobre 2008 (23-10-2008) 19 Octobre 2010 (19-10-2010)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2011/000108

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB: H01M 4/136 (2010.01) , H01M 10/052 (2010.01) , H01M 4/58 (2010.01) Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB														
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB: H01M 4/136 (2010.01) , H01M 10/052 (2010.01) , H01M 4/58 (2010.01) Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) Base de données: TotalPatent, Base de donnée canadienne (Intellect), Scopus, ACS Publications, PatentSurf, Knovel. Mots clés: carbone, pyrolyse, calcium, phosphate, impureté, accumulateur, lithium, olivine, LiFePO ₄ , impédance, phostech lithium, battery, impurity,														
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Catégorie*</th> <th style="width: 60%;">Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th style="width: 30%;">n° des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>CA 2,667,602 A1 (Ravet al.) 29 mai 2008 (29-05-2008)</td> <td>1-26</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>WO 02/27823 A1 (Armand et al.) 04 avril 2002 (04-04-2002)</td> <td>1-26</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>EP 1,049,182 A1 (Armand et al.) 02 novembre 2002 (02-11-2002)</td> <td>1-26</td> </tr> </tbody> </table>			Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées	A	CA 2,667,602 A1 (Ravet al.) 29 mai 2008 (29-05-2008)	1-26	A	WO 02/27823 A1 (Armand et al.) 04 avril 2002 (04-04-2002)	1-26	A	EP 1,049,182 A1 (Armand et al.) 02 novembre 2002 (02-11-2002)	1-26
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées												
A	CA 2,667,602 A1 (Ravet al.) 29 mai 2008 (29-05-2008)	1-26												
A	WO 02/27823 A1 (Armand et al.) 04 avril 2002 (04-04-2002)	1-26												
A	EP 1,049,182 A1 (Armand et al.) 02 novembre 2002 (02-11-2002)	1-26												
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> [] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents. [X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe. </div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets </td> </tr> </table>			* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets										
* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets													
Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée 07 avril 2011 (07-04-2011)		Date d'expédition du rapport de recherche 21 avril 2011 (21-04-2011)												
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA Office de la propriété intellectuelle du Canada Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT 50, rue Victoria Gatineau, Québec K1A 0C9 n° de télécopieur : 001-819-953-6742		Fonctionnaire autorisé Patrick Mamputu (819) 994-9537												

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/CA2011/000108

Documents de brevet Cités dans le Rapport de Recherche	Date de Publication	Famille de brevets Membre(s)	Date de Publication
CA2667602A1	29 Mai 2008 (29-05-2008)	AU2007324398A1 CA2566906A1 CN101558517A EP2089316A2 IL198091D0 JP2010508234T KR20090087456A MX2009004592A US2010297496A1 WO2008062111A2 WO2008062111A3	29 Mai 2008 (29-05-2008) 30 Avril 2008 (30-04-2008) 14 Octobre 2009 (14-10-2009) 19 Août 2009 (19-08-2009) 24 Décembre 2009 (24-12-2009) 18 Mars 2010 (18-03-2010) 17 Août 2009 (17-08-2009) 04 Décembre 2009 (04-12-2009) 25 Novembre 2010 (25-11-2010) 29 Mai 2008 (29-05-2008) 23 Octobre 2008 (23-10-2008)
WO0227823A1	04 April 2002 (04-04-2002)	AU9356801A AU9356901A CA2320661A1 CA2422446A1 CA2423129A1 CN1478310A CN100421289C CN101453020A EP1325525A1 EP1325526A1 JP2004509058T JP2004509447T KR20030045791A KR100879839B1 US2004086445A1 US7285260B2 US2007134554A1 US7457018B2 US2004033360A1 US7601318B2 US2010065787A1 WO0227824A1	08 Avril 2002 (08-04-2002) 08 Avril 2002 (08-04-2002) 26 Mars 2002 (26-03-2002) 04 Avril 2002 (04-04-2002) 04 Avril 2002 (04-04-2002) 25 Février 2004 (25-02-2004) 24 Septembre 2008 (24-09-2008) 10 Juin 2009 (10-06-2009) 09 Juillet 2003 (09-07-2003) 09 Juillet 2003 (09-07-2003) 25 Mars 2004 (25-03-2004) 25 Mars 2004 (25-03-2004) 11 Juin 2003 (11-06-2003) 22 Janvier 2009 (22-01-2009) 06 Mai 2004 (06-05-2004) 23 Octobre 2007 (23-10-2007) 14 Juin 2007 (14-06-2007) 25 Novembre 2008 (25-11-2008) 19 Février 2004 (19-02-2004) 13 Octobre 2009 (13-10-2009) 18 Mars 2010 (18-03-2010) 04 Avril 2002 (04-04-2002)
EP1049182A2	02 November 2000 (02-11-2000)	CA2270771A1 CA2307119A1 CA2307119C CA2625896A1 CA2658728A1 CA2658741A1 CA2658741C CA2658748A1 DE60037609D1 DE60037609T2 DE60041896D1 EP1049182A3 EP1049182B1 EP1796189A2 EP1796189A3 EP1796189B1 JP2001015111A JP2008186807A US2002195591A1 US6855273B2 US2004140458A1 US6962666B2 US2006060827A1 US7344659B2 US2008257721A1 US7815819B2	30 Octobre 2000 (30-10-2000) 30 Octobre 2000 (30-10-2000) 28 Juillet 2009 (28-07-2009) 30 Octobre 2000 (30-10-2000) 30 Octobre 2000 (30-10-2000) 30 Octobre 2000 (30-10-2000) 28 Septembre 2010 (28-09-2010) 30 Octobre 2000 (30-10-2000) 14 Février 2008 (14-02-2008) 08 Janvier 2009 (08-01-2009) 07 Mai 2009 (07-05-2009) 11 Février 2004 (11-02-2004) 02 Janvier 2008 (02-01-2008) 13 Juin 2007 (13-06-2007) 20 Juin 2007 (20-06-2007) 25 Mars 2009 (25-03-2009) 19 Janvier 2001 (19-01-2001) 14 Août 2008 (14-08-2008) 26 Décembre 2002 (26-12-2002) 15 Février 2005 (15-02-2005) 22 Juillet 2004 (22-07-2004) 08 Novembre 2005 (08-11-2005) 23 Mars 2006 (23-03-2006) 18 Mars 2008 (18-03-2008) 23 Octobre 2008 (23-10-2008) 19 Octobre 2010 (19-10-2010)