(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 844 508**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **02 11370**

(51) Int Cl[7] : **C 01 G 31/00,** C 01 G 31/02, C 01 D 15/02 // H 01 M 4/48

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 13.09.02.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 19.03.04 Bulletin 04/12.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *MSSA Société anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** HARABASZ ARNAUD, POINTU LIONEL, LE MOUELLIC CHRISTIAN et FLACHER PIERRE.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** PECHINEY.

(54) PROCEDE DE FABRICATION DE POUDRE CRISTALLINE D'OXYDE DE LITHIUM ET DE VANADIUM.

(57) L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une poudre cristalline d'oxyde mixte de lithium et vanadium de formule $Li_{1+x}V_3O_8$, x étant compris entre 0 et 0,2, comportant:

- la formation d'une suspension aqueuse à partir d'une pâte de NH_4VO_3 et de poudre de lithine monohydratée,
- la déshydratation en continu de cette suspension dans un courant de gaz chaud à une température comprise entre 200 et 600°C pour former une poudre sèche d'un précurseur de granulométrie comprise entre 10 et 100 µm,
- la calcination de ce précurseur à une température comprise entre 380 et 580°C en une poudre cristalline de $Li_{1+x}V_3O_8$.

Le produit obtenu est destiné notamment à la fabrication d'électrodes de piles et batteries rechargeables au lithium.

FR 2 844 508 - A1

Procédé de fabrication de poudre cristalline d'oxyde de lithium et de vanadium

Domaine technique

L'invention concerne un procédé de fabrication d'une poudre cristalline d'oxyde mixte de lithium et vanadium de formule $Li_{1+x}V_3O_8$, x étant compris entre 0 et 0,2. Ce produit est destiné notamment à la fabrication d'électrodes de piles et batteries rechargeables au lithium.

Etat de la technique

Les méthodes existantes de synthèse de l'oxyde mixte $Li_{1+x}V_3O_8$ ont en commun la réaction d'un composé de vanadium sur un sel de lithium. Elles se distinguent selon qu'elles ont recours ou non à un solvant.

L'usage de l'eau comme solvant, conduisant à la formation d'un gel, est connue par le brevet US5039582 (PISTOIA). Ce gel, obtenu après plus de 24 heures à partir de LiOH et de V_2O_5, est difficile à filtrer et à sécher. Le brevet US 6177130 (FREY) fait mention d'une solution aqueuse de lithine et d'acide vanadique préparé par passage de métavanadate d'ammonium (MVA) sur une résine. Cette solution est séchée et son résidu redissout dans un solvant organique pour générer un produit pour l'application couche mince de qualité optique. L'usage de solvant organique est mentionné, par exemple dans le brevet US 5549880 (KOKSBANG) ou la demande de brevet WO 01/22507 (3M), mais pose des problèmes d'environnement et de sécurité au stade industriel. Quelque soit le type de solvant, les procédés connus sont discontinus et limités par l'étape de filtration.

Sans solvant, il est possible de travailler sur un mélange de solides. L'obtention du composé final passe par la fusion du mélange, comme décrit dans le brevet US 5013620 (Bridgestone) et dans l'article de A.D. WADSLEY, Acta Cryst. 10(1957)261, ou une conversion légèrement sous le point de fusion comme dans le brevet US 5520903 (CHANG). Ces procédés posent le problème de transport et de broyage d'un matériau en blocs fondus ou frittés.

Le brevet US 6136476 (Hydro-Québec et 3M) décrit le mélange de poudres sèches d'un composé de lithium et d'un composé de vanadium, leur broyage au jet, et le chauffage en dessous de la température de fusion. Le procédé permet une bonne maîtrise de la granulométrie dans toute les étapes de la fabrication, le nombre d'étapes restant assez limité.

Cependant, la voie solide présente un certain nombre d'inconvénients par rapport à l'utilisation d'un solvant, qui permet un mélange plus intime des réactifs, et donc une réaction plus efficace, ainsi qu'une mise en œuvre plus aisée. Dans le cas de la synthèse d'un matériau cristallisé, la cristallisation après solvatation peut se faire à plus basse température que par voie solide, ce qui est plus commode et plus économique. Enfin, lorsqu'un des réactifs est lui-même obtenu en solution, le procédé avec solvant peut permettre de faire l'économie d'un séchage.

L'invention a pour but de fournir un procédé de fabrication d'une poudre cristalline de $Li_{1+x}V_3O_8$ quasi-continu, aisément industrialisable avec un nombre limité d'étapes, permettant la maîtrise de la granulométrie à chaque étape, à partir des réactifs métavanadate d'ammonium (MVA) et lithine.

Objet de l'invention

L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une poudre cristalline d'oxyde mixte de lithium et vanadium de formule $Li_{1+x}V_3O_8$, x étant compris entre 0 et 0,2, comportant :

- la formation d'une suspension aqueuse à partir d'une pâte de NH_4VO_3 et de poudre de lithine monohydratée,
- la déshydratation en continu de cette suspension dans un courant de gaz chaud à une température comprise entre 200 et 600°C pour former une poudre sèche d'un précurseur de granulométrie comprise entre 10 et 100 µm,
- la calcination de ce précurseur à une température comprise entre 380 et 580°C en une poudre cristalline de $Li_{1+x}V_3O_8$.

Description de l'invention

Le procédé commence par la mise en mise en suspension aqueuse de MVA pâteux et de poudre de lithine monohydratée dans un rapport de masse permettant l'obtention de la stoechiométrie Li/V désirée pour $Li_{1+x}V_3O_8$, avec x compris entre 0 et 0.2. Le ratio solide sur masse totale est compris entre 40 et 60%.

L'utilisation d'un solvant permet un mélanges plus intime des réactifs et une mise en œuvre plus aisée que la voie solide. De plus, dans le cas particulier de la synthèse d'un matériau cristallisé monophasé, la voie solvant nécessite des températures de cristallisation plus faibles que la voie solide et donc un coût énergétique plus faible.

Le recours à un solvant aqueux présente un avantage technico-économique par rapport au procédé décrit dans le brevet US 6136476. En effet, le déroulement de la synthèse minérale du MVA impose son obtention à l'état humide avant sa calcination ou son séchage. Qu'il s'agisse de l'emploi d'un MVA ultra pur, ou d'un MVA, produit intermédiaire du V_2O_5 dans le cycle minier d'extraction hydrométallurgique du vanadium, l'étape de séchage n'est pas utile, et le MVA humide, pâteux ou en suspension, peut être directement injecté dans le procédé. Par ailleurs, le recyclage de l'effluent ammoniac peut être intéressant, d'un point de vue économique et environnemental, dans le cadre d'une intégration à l'hydrométallurgie du vanadium consommatrice de ce gaz.

La suspension ainsi obtenue est maintenue agitée dans une atmosphère neutre, par exemple d'azote, entre ½ et 24 h, et entre 20 et 90°C, jusqu'à son introduction dans un pulvérisateur à jet de gaz chaud, par exemple un appareil RINAJET de la société RIERA NADEU S.A.. Les forts débits turbulents de gaz chauds (250-600°C) de cet appareil permettent une déshydratation instantanée du produit solide et l'obtention d'un précurseur du produit final sous la forme d'une poudre sèche de granulométrie comprise entre 10 et 100 µm.

La suspension agitée ne présente pas les caractéristiques rhéologiques d'un gel et la technologie de déshydratation employée contourne ainsi l'étape de filtration difficile qu'utilise les autres procédés de l'art antérieur utilisant la voie « sol-gel ».

La poudre obtenue est chargée dans un four à tapis assurant l'étape de calcination entre 380 et 580°C, et évitant la ré-agglomération du produit. Cette étape permet la formation du produit $Li_{1+x}V_3O_8$, cristallisé sans dégradation de la granulométrie, qui reste comprise entre 10 et 100 µm. Ce produit peut être optionnellement micronisé et/ou mélangé à du noir de carbone.

Par rapport aux autres procédés utilisant un solvant, le procédé selon l'invention permet un fonctionnement moins discontinu. Le temps nécessaire de mise en contact en suspension est plus faible que celui de la formation d'un gel. On évite ainsi l'étape difficile de la filtration d'un gel, et on privilégie au contraire la déshydratation de la suspension par alimentation continue dans un jet de gaz chaud, à l'aide par exemple d'un appareil de la gamme commerciale RINAJET (RIERA NADEU SA) à haut débit massique.

Description des figures

La figure 1 représente le diagramme de diffraction X du produit final de l'exemple 1.

La figure 2 représente le diagramme de diffraction X du produit final de l'exemple 2.

Exemples

Exemple 1 : LiV_3O_8 de pureté standard

4872 g de MVA ALDRICH de pureté 98,6%(poids sec) et 584 g de $LiOH,H_2O$ ALDRICH de pureté 99.6% sont mis en suspension dans de l'eau distillée en respectant un ratio de 300 ml de solvant par mole de LiV_3O_8

La dizaine de litres de suspension ainsi produite est maintenue agitée à 50°C pendant 24 heures sous azote. Elle est introduite dans un modèle réduit des appareils de la gamme commerciale RINAJET de la société RIERA NADEU S.A. à 1 l/h avec une température d'entrée de gaz chaud de 280°C.

La poudre déshydratée ainsi obtenue est calcinée en barquette 10 heures à 400°C pour donner au final un produit identifié par diffraction X comme du LiV_3O_8 avec comme impureté V_2O_5, dont la raie la plus intense se trouve à $2\theta = 20,27°$, comme représenté par le diagramme de la figure 1 Cette caractérisation est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000, avec la raie Kα du cuivre, en 2θ variant de 5 à 100° par pas de 0,02° et 2 s par pas. Le produit contient, en poids, 2,35% de lithium et 52,2% de vanadium, dont 2,21% de V^{+4}.

Exemple 2 : $Li_{1,2}V_3O_8$ de grande pureté

Dans un premier temps, on produit du MVA de haute pureté par un procédé original : 150 kg de $VOCl_3$ sont extraits de la production courante de la demanderesse. Dans un réacteur agité, ils sont injectés dans une solution NH_4OH préparée préalablement à partir de 1 m^3 d'eau et 90 kg d'ammoniac. Par maîtrise de la température et du PH, le MVA est précipité, lavé et filtré sur toile pour être finalement déchargé sous forme de pâte humide entre 30 et 50% d'humidité.

Deux batches du procédé ci dessus permettent d'extraire 216 kg de MVA de haute pureté (poids sec), pour un poids humide de 336 kg, dont la composition figure au tableau 1 :

Tableau 1

Elément	Cl-	V^{+4}	Fe	Na	Mo	K	Al	Si	Ca	Zn	Mg	Cu	Pb	Ni	Co
Teneur (ppm)	25	114	6	5	5	3	25	-	7	4	3	3	4	4	<10

31 kg de $LiOH,H_2O$ de la société FMC, dissoute dans de l'eau distillée puis mélangée aux 336 kg de MVA humide, permettent d'obtenir 320 l de suspension. Laissée agitée à 4°C pendant 24 heures, elle est ensuite introduite dans un appareil S1008 de la gamme RINAJET de RIERA NADEU S.A. à 60 l/h avec une température de gaz d'entrée de 350°C.

Sur cet essai, 120 kg de poudre déshydratée, sortant à 80°C, sont récupérés. Quelques dizaines de kg extraits sont calcinés 10 h à 400°C. La granulométrie du produit final, mesurée par granulométrie laser sur un appareil Malvern Instruments, est telle que 90% en volume de poudre sont inférieurs à 15,3 µm. Le diagramme de diffraction X, représenté à la figure 2, est celui d'un cristal de $Li_{1.2}V_3O_8$ ayant comme impureté $LiVO_3$, repérable par son pic de plus haute intensité à $2\theta = 18,64°$. La caractérisation est réalisée sur un diffractomètre Siemens D-500, avec la raie $K\alpha$ du cuivre, en faisant varier 2θ de 10 à 70° par pas de 0,04° à 15 s par pas. La composition du produit obtenu est indiquée au tableau 2 :

Tableau 2

Elément	Li	V	Fe	Na	Mo	K	Al	Si	Ca	Zn	Mg	Cu	Pb	Ni	Co
Teneur (ppm)	2.9%	51 %	40	50	30	40	25	<20	45	5	12	15	<1	20	2

Revendications

1) Procédé de fabrication d'une poudre cristalline d'oxyde mixte de lithium et vanadium de formule $Li_{1+x}V_3O_8$, x étant compris entre 0 et 0,2, comportant :
- la formation d'une suspension aqueuse à partir d'une pâte de NH_4VO_3 et de poudre de lithine monohydratée,
- la déshydratation en continu de cette suspension dans un courant de gaz chaud à une température comprise entre 200 et 600°C pour former une poudre sèche d'un précurseur de granulométrie comprise entre 10 et 100 µm,
- la calcination de ce précurseur à une température comprise entre 380 et 580°C en une poudre cristalline de $Li_{1+x}V_3O_8$.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la suspension est agitée avant son introduction dans le courant de gaz chaud.

3) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la granulométrie du produit final est comprise entre 10 et 100 µm.

4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la pâte de NH_4VO_3 est une pâte de haute pureté préparée par réaction de $VOCl_3$ avec NH_4OH.

Fig. 1

Diagramme de diffraction X de LiV_3O_8 exemple 1

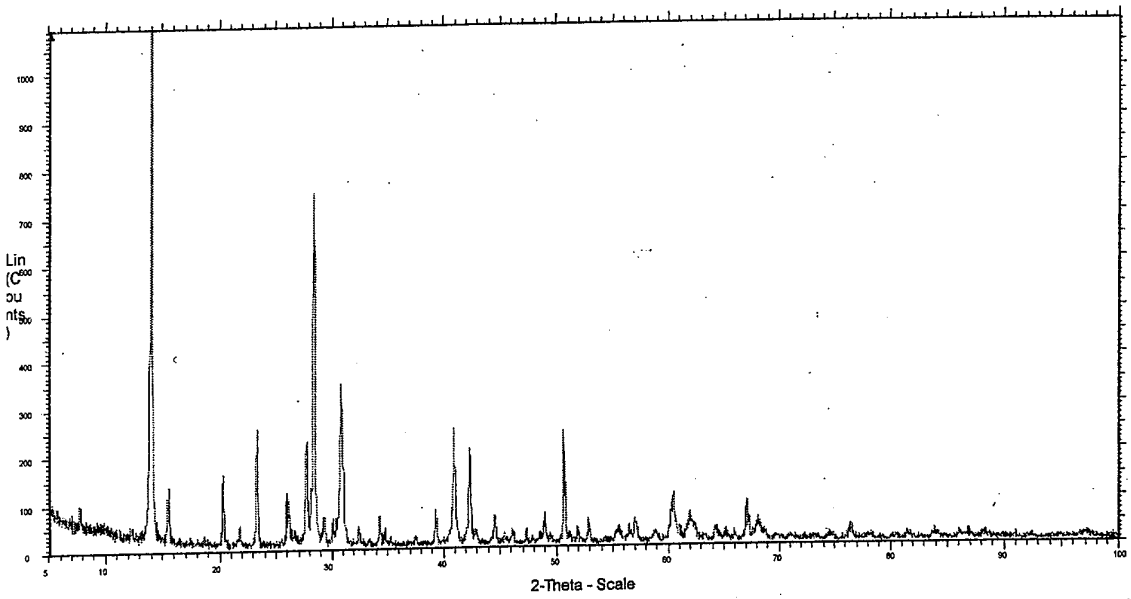
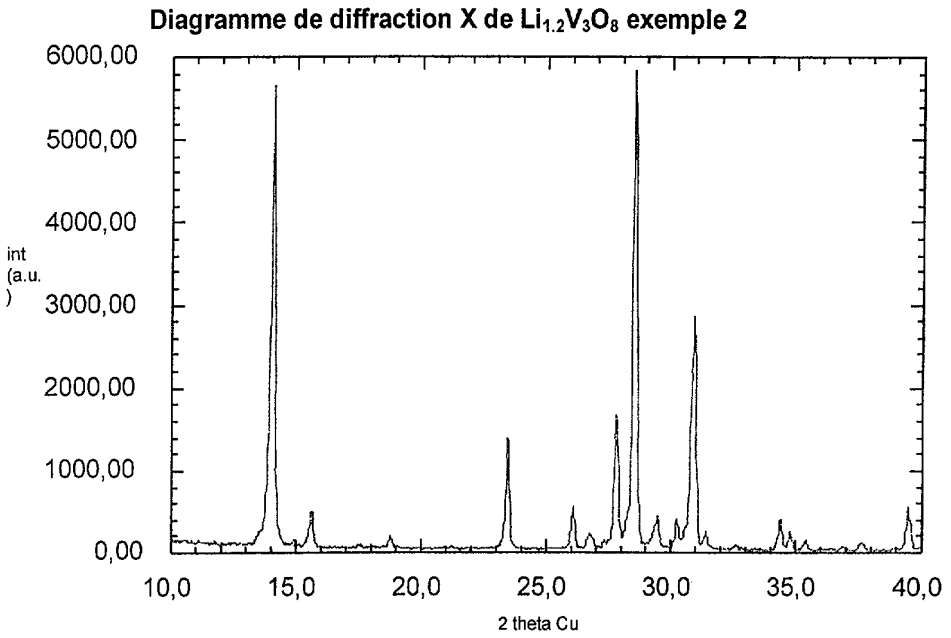


Fig. 2


Diagramme de diffraction X de $Li_{1.2}V_3O_8$ exemple 2
6000,00
5000,00
4000,00
int
(a.u.
)
3000,00
2000,00
1000,00
0,00
10,0
15,0
20,0
25,0
30,0
35,0
40,0
2 theta Cu

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

2844508

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 623734
FR 0211370

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200322 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 2003-227795 XP002242400 & SG 86 325 A (UNIV SINGAPORE NAT), 19 février 2002 (2002-02-19) * abrégé * ---	1-4	C01G31/00 C01G31/02 C01D15/02
A	US 5 512 214 A (KOKSBANG RENE) 30 avril 1996 (1996-04-30) * revendications 1-22 * -----	1,4	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)

C01G

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
26 mai 2003	Drouot-Onillon, M-C

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0211370 FA 623734

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 26-05-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
SG 86325 A	19-02-2002	SG 86325 A1	19-02-2002
US 5512214 A	30-04-1996	AUCUN	

EPO FORM P0465