



(22) Date de dépôt/Filing Date: 2000/04/28

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2001/10/28

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ H01M 4/26

(71) Demandeur/Applicant:
HYDRO-QUEBEC, CA

(72) Inventeurs/Inventors:
BROCHU, Fernand, CA;
ZAGHIB, KARIM, CA;
GAUTHIER, MICHEL, CA;
ARMAND, MICHEL, CA;
NADEAU, GABRIELLE, CA;
GUERFI, ABDELBAST, CA;
MASSÉ, MONIQUE, CA

(74) Agent: SWABEY OGILVY RENAULT

(54) Titre : PURIFICATION EN SURFACE DU GRAPHITE NATUREL ET UTILISATION DU GRAPHITE PURIFIE DANS
UNE ANODE CARBONE-LITHIUM

(54) Title: SURFACE PURIFICATION OF NATURAL GRAPHITE AND USE OF PURIFIED GRAPHITE IN A CARBON-
LITHIUM ANODE

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne la purification physique ou chimique spécifique du minerai du graphite naturel. Cette purification est appliquée spécifiquement à la surface du graphite naturel pour permettre la formation d'un film de passivation lors de la première décharge ou intercalation du lithium dans le graphite lorsque ce dernier est utilisé dans une pile lithium-ion. Le broyage à une petite taille avant la purification permet l'optimisation de la distribution des particules, donnant lieu à une électrode beaucoup plus homogène. Ce broyage se fait en présence des impuretés naturelles du graphite qui jouent le rôle de micro-abrasif et donne une dureté au graphite qui fait augmenter ces propriétés mécaniques.



ABRÉGÉ

La présente invention concerne la purification physique ou chimique spécifique du minerai du graphite naturel. Cette purification est appliquée spécifiquement à la surface du graphite naturel pour permettre la formation d'un film de passivation lors
5 de la première décharge ou intercalation du lithium dans le graphite lorsque ce dernier est utilisé dans une pile lithium-ion. Le broyage à une petite taille avant la purification permet l'optimisation de la distribution des particules, donnant lieu à une électrode beaucoup plus homogène. Ce broyage se fait en présence des impuretés naturelles du graphite qui jouent le rôle de micro-abrasif et donne une dureté au graphite qui fait
10 augmenter ces propriétés mécaniques.

TITRE

Purification en surface du graphite naturel et utilisation du graphite purifié dans une anode carbone-lithium.

5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne la purification physique ou chimique spécifique du minerai du graphite naturel afin de générer un graphite purifié particulièrement avantageux dans une anode carbone-lithium. Cette purification est appliquée spécifiquement à la surface du graphite naturel pour permettre la formation d'un
10 film de passivation lors de la première décharge ou intercalation du lithium dans le graphite lorsque ce dernier est utilisé dans une pile lithium-ion. Le broyage à une petite taille avant la purification permet l'optimisation de la distribution des particules, donnant lieu à une électrode beaucoup plus homogène. Ce broyage se fait en présence des impuretés naturelles du graphite qui jouent le rôle de micro-abrasif et donne une dureté au
15 graphite qui fait augmenter ces propriétés mécaniques.

ART ANTÉRIEUR

L'électrode négative à base de carbone-lithium a récemment suscité un grand intérêt tant dans la communauté scientifique qu'industrielle. En effet, l'utilisation d'une
20 telle électrode dans une batterie rechargeable permet de résoudre le problème crucial posé par l'électrode au lithium métallique qui se recharge mal dans les électrolytes liquides à cause de la croissance de dendrites lorsque la densité de charge (C/cm^2) et/ou la densité de courant (mA/cm^2) dépassent les valeurs limites qui conditionnent le bon fonctionnement de la batterie. Ce problème majeur a retardé l'apparition des batteries au lithium de
25 formats classiques (AA, C, D, etc.) destinées au grand public. Le première pile de ce type

a été commercialisée au début des années 90 par Sony Energytech. Cette pile est dite lithium-ion et comprend une électrode négative constituée de carbone-lithium.

Le principe de fonctionnement de cette électrode repose sur la réversibilité de
5 l'insertion du lithium entre les couches de carbone. Ces couches sont caractérisées par une très forte anisotropie des forces de liaison carbone-carbone à l'intérieur des couches (covalentes très fortes) et entre les couches (très faibles de type Van der Waals). De ce fait, puisque le lithium est un cation de très faible taille, il peut diffuser rapidement entre les couches 2D en formant avec elles des liaisons de type ioniques n'entraînant pas de
10 modifications irréversibles des liaisons à l'intérieur des couches. Seul un léger écartement entre les couches est observé, permettant ainsi d'accommoder le lithium inséré.

Il est bien connu que la réversibilité de l'insertion électrochimique du lithium dans le carbone est d'autant plus favorable que le cation Li^+ est dépourvu de sa sphère de
15 solvation lors de son transfert depuis la solution électrolytique vers l'intérieur du carbone solide. Ainsi, la co-insertion du DMSO et du DME entraîne un écartement plus important des plans ($> 300\%$) contribuant ainsi à une plus grande désorganisation de la structure hôte. Le lithium ainsi inséré a, en outre une masse et un volume apparents plus importants, ce qui réduit sa mobilité ainsi que sa concentration maximale à l'intérieur des
20 plans. Par ailleurs, en milieu carbonate de propylène, le composé ternaire est très instable, le solvant se réduisant en propène gazeux pouvant entraîner une dégradation violente de la batterie.

Plus récemment, il a été montré que des carbones à cristallinité imparfaite
25 (turbostratiques) pouvaient insérer le lithium en milieu PC ou PC-DME sans co-

intercalation du solvant. La différence de comportement électrochimique d'un graphite de haute cristallinité et d'un carbone mal cristallisé tel le coke traité à une température inférieure à 1800°C, pourrait provenir d'une surtension de dégagement du propène plus importante pour le coke. Cependant, une première étape de décharge résulte en la formation d'un film protecteur à la surface des grains de carbone, produit de la décomposition du solvant. Une fois formé, ce film a une impédance suffisante pour empêcher le transfert d'électron nécessaire à la progression de la réduction du solvant. Mais, il est cependant conducteur par les ions Li^+ et se comporte de ce fait comme un électrolyte solide. Il est aussi fort probable que ce film intervient dans la dé-solvatation de l'ion Li^+ au cours de son transfert et/ou sa réduction à la surface du carbone.

L'électricité consommée lors de cette étape ne peut être restitué lorsque le courant est inversé. Le rendement faradique du 1^{er} cycle est par conséquent faible. La capacité réversible mesurée lors des cycles suivants est directement liée à la nature du carbone et du traitement qu'il a subi ainsi qu'à la nature de l'électrolyte.

Le brevet US 5,882,818 se penche sur les graphites de 1-40 μm . Cette étude se base sur la relation entre la structure et l'électrochimie. Cependant, on ne retrouve aucune information ayant trait à la pureté de la poudre de graphite, ou encore son procédé d'obtention.

Le brevet 5,756,062 discute de la modification de la surface d'un graphite hautement purifié. Le graphite utilisé n'est toutefois pas un graphite brut obtenu directement du minerai. La modification chimique du graphite est élaborée par des traitement à base de fluor, chlore ou phosphore.

Le graphite utilisé conventionnellement comme matériau d'électrode dans une pile lithium-ion est généralement obtenu de 2 sources distinctes, à savoir du graphite synthétique, ou encore du graphite naturel hautement purifié thermiquement, 5
préférentiellement à des températures supérieures à 2500°C. Un tel graphite, bien que d'excellente qualité, est cependant extrêmement coûteux, ce qui a une incidence directe sur le produit final éventuellement vendu sur le marché. De plus, le graphite n'est réduit à l'état de poudre qu'après avoir été purifié ou synthétisé, ce qui cause certains problèmes lors du procédé de broyage. En effet, l'homogénéité de la distribution de grosseur des 10
particules dans la poudre est grandement altérée, puisque le graphite à l'état pur est très fragile. En fait, on peut parler de distribution relativement non-homogène. Si une pile est fabriquée directement avec un graphite ayant une telle distribution non-homogène, il est clair que sa durée de vie sera grandement réduite. L'alternative est alors de filtrer le graphite afin de ne retenir que les particules ayant la grosseur souhaitée, ce qui entraîne 15
des étapes additionnelles au procédé, et ultimement, une augmentation du coût du matériau qui en résulte.

Il serait donc souhaitable de développer un procédé de purification du graphite naturel peu coûteux ayant des propriétés électrochimiques comparables ou supérieures à 20
celles du graphite actuellement utilisé comme matériau d'électrode dans une pile lithium-ion. Dans une mise en oeuvre préférentielle, le procédé devrait permettre l'obtention d'une poudre de graphite possédant une distribution de grosseur de particules relativement homogène, permettant ainsi d'éviter des étapes de filtration.

SOMMAIRE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de préparation d'une anode de carbone pour un générateur rechargeable comprenant un métal de la famille des alcalins ou alcalino-terreux, préférablement le lithium, le procédé comprenant au moins les étapes

5 successives suivantes:

a) broyage du graphite naturel non-purifié jusqu'à l'obtention d'une taille de particules utilisable dans l'anode;

b) purification par voie chimique, thermique, ou une combinaison de celles-ci afin d'éliminer substantiellement toutes les impuretés ayant une conductivité électronique, de

10 façon à ne pas nuire à la formation et la performance d'un film de passivation formé lors de l'insertion du métal lors de la première charge du générateur.

Afin de compléter la préparation de l'anode, suite à l'étape b), on mélange du graphite avec un liant et avec un solvant, suivi de l'épandage du mélange graphite-liant-

15 solvant sur un collecteur métallique

Les particules de graphite obtenues selon le procédé de l'invention ont les propriétés suivantes:

- une taille variant entre 1 et 50 μm ;
- 20 - une distance interplanaire d_{002} obtenue par Rayons-X variant entre 3.35 Å et 3.38 Å;
- une surface spécifique variant entre 0.4 et 55 m^2/g ; et
- un taux de pureté variant entre 98.5% et 99.99%.

L'invention concerne également une anode de carbone-métal, préférablement le

25 lithium, à base de graphite naturel obtenue selon procédé mentionné précédemment. Une

telle anode est particulièrement avantageuse dans une pile électrochimique telle une pile de type lithium-ion.

5 Finalement, un autre aspect de l'invention comprend un graphite purifié comprenant des particules ayant une surface externe substantiellement dépourvue d'impuretés ayant une conductivité électronique.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

10 Une nouvelle méthode a été élaborée pour produire du graphite purifié sous forme de petites particules utilisables dans une pile électrochimique, par exemple de type lithium-ion, tout en ayant une distribution de grosseurs relativement homogène. Un tel graphite pourrait également être utilisé dans d'autres types d'applications, telles que conducteur électronique dans une cathode (piles) ou piles à combustion dans le domaine nucléaire.

15

 La présente invention concerne une méthode de purification chimique et/ou physique des impuretés se trouvant sur la surface du graphite naturel, i.e., là où sera formé le film de passivation. La présente méthode permet de retirer les impuretés qui sont susceptibles de nuire à la formation de ce dernier et au cyclage de l'anode de carbone-
20 lithium. Le procédé de broyage est avantageusement réalisé avant purification car il permet d'obtenir un meilleur contrôle de la taille et de la distribution des particules, d'où une poudre plus homogène ne nécessitant pas de filtration pour retirer des particules trop grosses ou trop petites.

L'étape subséquente de purification vise essentiellement à retirer de la surface des particules de graphite les impuretés qui génèrent une conductivité électronique, tels que les composés comprenant du silicium et du fer. Ces composés causent également le dopage ou la réduction par le lithium des composés qui le contiennent. Ces phénomènes
5 ne doivent absolument pas être présents, ou à tout le moins fortement minimisés, dans le film de passivation qui sera formé à la surface de l'électrode, car il entraînera une dégradation de l'efficacité de la pile, et ultimement un court-circuit. Par contre, la présence en surface d'impuretés favorisant la conductivité ionique, tel que le fluorure de calcium, n'influence pas négativement les performances de l'électrode de graphite à cause
10 de son fort caractère ionique peu favorable à une conductivité de nature électronique.

Les impuretés présentes dans un minerai de graphite sont généralement les suivantes (par ordre décroissant): $Si > Ca > Fe > Mg > S > Al$. Tel que mentionné précédemment, les composés comprenant du silicium doivent être éliminés car d'une part,
15 le lithium réduit ou dope les composés comprenant du silicium (par exemple SiO_2 , SiO et Si métal), et d'autre part, les composés de silicium sont des conducteurs électroniques. Cette dernière propriété est totalement incompatible avec les propriétés du film de passivation, qui représente un élément-clé d'une bonne anode carbone-lithium caractérisée par une longue durée de vie.

20

Pour éliminer les composés comprenant du silicium, un traitement acide est utilisé, par exemple avec H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HF ou leurs mélanges. Un traitement avec HF ou un dérivé fluoré permettant la génération de HF dans le milieu représente une mise en oeuvre particulièrement préférentielle. Ce traitement provoque également une
25 interaction entre le fluor et le calcium déjà présent dans le minerai menant à la formation

de fluorure de calcium, qui est un composé fortement ionique, un isolant électronique, de même qu'un bon conducteur anionique à haute température. De plus, la présence de fluorure de calcium n'altèrera pas la formation du film de passivation.

5 La présente méthode de purification ne modifie pas la taille des grains telle que déterminée par le procédé de broyage. Il n'y a donc pas d'agglomération des particules, qui sont donc libres et peuvent former un mélange homogène avec le liant afin d'obtenir une électrode de bonne qualité (rugosité, épaisseur, porosité etc.).

10 Afin d'illustrer la présente invention, du graphite de minerai de StratminGraphite (Lac des îles - Québec), dont la taille des particules est d'environ 375 μm a été utilisé. Les particules sont d'abord broyées jusqu'à obtention de grains d'une grosseur variant entre 50 et 1 μm . Il est à noter que lorsque la taille de la particule est inférieure à 1 μm , le graphite perd sa cristallinité, et le terme d'intercalation du lithium
15 devient dopage.

Le procédé de broyage peut se faire selon n'importe quelle technique connue de la personne du métier. De telles techniques incluent le broyage par jets ("jet milling"), le broyage par air ("air milling"), le broyage par billes ("ball milling), etc.

20

L'étape de purification par voie thermique peut être réalisée de façon conventionnelle, i.e., dans un four à une température suffisamment élevée pour permettre la vaporisation de toutes les impuretés, typiquement entre 1000 et 3100°C.

L'étape de purification par voie chimique peut être réalisée de différentes façons en utilisant des composés acides à base de fluor, nitrate, sulfate et chlorure, ou encore des composés basiques tels que de la potasse ou de la soude, pour nettoyer la surface du graphite brut et permettre ultérieurement la formation d'un film de passivation stable lors de la réduction de l'électrolyte pendant la première intercalation du Li dans la graphite.

Typiquement, l'étape de purification par voie chimique peut comprendre:

- une seule étape en utilisant un acide fluoré, préférentiellement HF ou un dérivé fluoré tels que NH_4F , NH_5F_2 , etc. permettant de générer HF dans le milieu réactionnel;
- une seule étape en utilisant deux composés différents, dont l'un doit être HF ou un dérivé fluoré tel que défini ci-haut, et l'autre peut comprendre un acide non-fluoré tel que HCl, HNO_3 , H_2SO_4 etc. L'utilisation de deux composés différents possède l'avantage d'extraire plus d'impuretés qu'avec un acide ou un dérivé fluoré seul;
- deux étapes, en utilisant en premier lieu un acide non-fluoré tel que défini ci-haut, puis en second lieu HF ou un dérivé fluoré tel que défini ci-haut; et
- deux étapes en utilisant une base telles que KOH ou NaOH en premier lieu, suivi de HF ou un dérivé fluoré tel que défini ci-haut.

Les étapes de purification par voie chimique peuvent être utilisées de façon indépendante, ou encore en séquence. Pour des raisons évidentes de coût, la purification par voie chimique représente la méthode préférentielle de purification.

Lors de la purification par voie chimique, il est très important de choisir les concentrations des composés ajoutés à cette fin, de même que les conditions d'opération,

afin d'éviter tout changement physique ou exfoliation du graphite naturel. En ce sens, la concentration de HF ou des dérivés fluorés ajoutés pour la purification doit
préférentiellement se situer entre 10% et 50% (en poids) et la température pour mettre en
oeuvre ce procédé ne devrait préférentiellement pas excéder 250°C afin de maximiser le
5 rendement. Dans le cas où un autre acide était utilisé, la concentration de ce dernier varie
préférentiellement entre 10 et 30%.

Les exemples suivants sont fournis afin d'illustrer des modes de réalisation
préférentiels de l'invention, et ne doivent pas être considérés comme limitant la portée.
10

Exemple 1

Un graphite naturel ayant des particules de taille initiale de 375 µm est broyé
par un procédé "air-milling" jusqu'à ce que les particules atteignent une grosseur de 10
µm. La taille des particules obtenue (D50%) est de 10.52 µm. La distribution gaussienne
15 du graphite a un seul maximum sans aucun épaulement. La distribution granulométrique
a été déterminée à l'aide de l'analyseur de particules Microtrac™ fabriqué et vendu par
Leeds & Northrup. Le méthanol a été utilisé comme liquide porteur. Subséquemment, le
graphite broyé est lixivié dans un bain aqueux de HF 30%. La température du mélange
est fixée à 90°C, et le temps de lixiviation est de 180 minutes. Le graphite est ensuite
20 filtré, lavé à grande eau, et la poudre est séchée pendant 24 heures à 120°C.

La poudre de graphite obtenue est analysée en rétrodiffusion couplée avec le
EDX. Aucune exfoliation des particules n'a été observée. Par ailleurs, l'analyse par EDX
montre que la majorité des impuretés restantes sont constituées de calcium. La pureté de

cet échantillon est de 99.6%, tel qu'obtenu par la méthode d'analyse des cendres résiduelles des impuretés.

Ce graphite est mélangé avec le liant polyvinylidène fluoré (PVDF) (Kruha :
5 KF-1700) et la n-méthyl pyrrolidone dans un ratio massique 90:10. Ce mélange est appliqué sur un collecteur de cuivre par la méthode Doctor Blade™.

L'électrode de graphite ainsi obtenue est séchée sous vide à 120°C pendant 24 heures. La dite électrode est montée dans une pile bouton de type 2035. Un séparateur
10 Celgard™ 2300 imbibé d'électrolyte 1M LiPF₆ + EC/DMC : 50/50 (carbonate d'éthylène + diméthylcarbonate) est utilisé. Le lithium métallique est utilisé comme référence et contre-électrode.

Les tests électrochimiques ont été conduits à la température ambiante. Les
15 courbes de décharge - charge ont été obtenues entre 0V et 2.5V en C/24. Le premier rendement coulombique est de 85%, ce qui est supérieur au graphite commercial utilisé dans les batteries lithium-ion (typiquement 81%). La capacité réversible est de 365 mAh/g équivalent à $x = 0.98$ dans Li_xC₆. Cette valeur obtenue est très proche de la valeur théorique du graphite (372 mAh/g). On ne constate aucun effet négatif associé à la
20 présence des impuretés résiduelles de Ca.

Exemple 2

Un graphite naturel ayant des particules de taille initiale de 375 µm est broyé par un procédé "air-milling" jusqu'à ce que les particules atteignent une grosseur de 10
25 µm. Le graphite est ensuite lixivié dans un bain de mélange aqueux comprenant 30%

H₂SO₄ et 30% HF. 106.5 ml du mélange d'acide est chauffé 90°C, et 30 g de graphite sont alors ajoutés dans la solution. Le graphite est lixivié pendant 180 minutes dans le réacteur. Le solide est ensuite filtré, lavé à grande eau, et séché 120°C pendant 24 heures. La taille (D50%) est de 10,92 mm, et ce avant et après purification. La distribution
5 gaussienne du graphite a un seul maximum sans aucun épaulement.

L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre la présence majoritaire des éléments Ca et F. L'analyse des cendres résiduelles des impuretés sur le graphite montre une pureté de 99.68%. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques
10 se font conformément à la procédure décrite dans dans l'exemple 1.

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 90%. Le plateau irréversible du film de passivation est formé normalement vers 800 mV. Ceci veut dire que les éléments Ca, F ou CaF₂ n'ont pas influencé la formation du film de passivation. La
15 capacité réversible du graphite est de 356 mAh/g, soit l'équivalent de X = 0.96 dans la formation Li_xC₆.

Exemple 3

Le graphite naturel utilisé dans cet exemple est traité de façon identique à celle
20 décrite dans l'exemple 2 à l'exception de la concentration de HF qui est de 20 %.

L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre la présence majoritaire des éléments Ca et F. L'analyse des cendres résiduelles des impuretés sur ce graphite montre une pureté de 99.75%. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques sont identiques aux procédures décrites dans l'exemple 1.

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 89%. Le plateau irréversible du film de passivation est formé normalement vers 800 mV. La capacité réversible du graphite est de 365 mAh/g l'équivalent de $x = 0.98$ suivant la formation de Li_xC_6 .

5 Exemple 4

Le graphite naturel utilisé dans cet exemple est traité de façon identique à celle décrite dans l'exemple 2 à l'exception de la concentration de HF qui est de 10 %. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques sont identiques aux procédures décrites dans l'exemple 1.

10

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 75%. La capacité irréversible de 106.7 mAh/g est très élevée comparée à celle du graphite de l'exemple 2 et 3, lixivié respectivement avec HF 30% et HF 20%. La capacité réversible est de 318 mAh/g équivalent à $x = 0.85$ dans la formation Li_xC_6 .

15

Exemple 5

Le graphite naturel utilisé dans cet exemple est traité de façon identique à celle décrite dans l'exemple 2 à l'exception du mélange qui H_2SO_4 -HF dans lequel le HF est remplacé par NH_4F , également présent à une concentration de 30 %.

20

L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre la présence majoritaire des éléments Ca et F. L'analyse des cendres résiduelles des impuretés sur ce graphite montre une pureté de 99.64%. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques sont identiques aux procédures décrites dans l'exemple 1.

25

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 90%. La capacité irréversible du graphite est de 44 mAh/g. La capacité réversible est de 352 mAh/g équivalent à $x = 0.96$ suivant la formation Li_xC_6 .

5 Exemple 6

Le graphite naturel utilisé dans cet exemple est traité de façon identique à celle décrite dans l'exemple 2 à l'exception du mélange qui H_2SO_4 -HF dans lequel HF est remplacé par NH_4F , HF (NH_3F_2) à une concentration de 30%.

10 L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre la présence majoritaire du Ca et F. L'analyse des cendres résiduelles des impuretés sur ce graphite montre une pureté de 99.57%. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques sont identiques à ceux décrits dans l'exemple 1.

15 L'efficacité coulombique du premier cycle est de 88%. La capacité irréversible est de 49 mAh/g. La capacité réversible est de 346.7 mAh/g, équivalent à $x = 0.93$ dans la formation Li_xC_6 .

Exemple 7

20 Un graphite naturel ayant des particules de taille initiale de 375 μm est broyé par un procédé "air-milling" jusqu'à ce que les particules atteignent une grosseur de 10 μm . Le graphite est lixivié en deux étapes. En premier lieu, avec une solution aqueuse 30% HCl, suivi par une solution aqueuse 30% HF. Pour chacune des lixiviations, 106.5 ml de la solution acide sont chauffés à 90°C, et 30 g de graphite sont alors ajoutés. Le

graphite est lixivié pendant 180 minutes dans le réacteur. Le solide est filtré, lavé à grande eau, et séché à 120°C pendant 24 heures.

La taille (D50%) est de 10.02µm. La distribution gaussienne du graphite a un
5 seul maximum sans aucun épaulement.

L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre l'absence totale des éléments Si et Ca. L'élément majoritaire obtenu comme impureté est le soufre. Une analyse des cendres résiduelles des impuretés sur le graphite montre une pureté de
10 99.99 %. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques sont identiques aux procédures décrites à l'exemple 1.

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 88%. Le plateau irréversible du film de passivation est formé normalement vers 800 mV. On peut donc en conclure
15 que la présence du soufre n'a pas d'effets néfastes lors de la formation du film de passivation. La capacité réversible du graphite est de 357 mAh/g l'équivalent de $x = 0.96$ dans la formulation Li_xC_6 .

Exemple 8

20 Le graphite naturel utilisé dans cet exemple est traité de façon identique à celle décrite dans l'exemple 7 en remplaçant toutefois HCl par HNO_3 .

La taille (D50%) du graphite est de 10.26 µm. La distribution gaussienne du graphite a un seul maximum sans aucun épaulement.

L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre la présence des éléments Ca et Mg, mais l'absence totale de Si. L'analyse des cendres résiduelles des impuretés du graphite montre une pureté de 99.96 %. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques sont identiques aux procédures décrites dans l'exemple 1.

5

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 86%. Le plateau irréversible du film de passivation est formé normalement vers 800 mV, ce qui confirme que les éléments Ca et Mg n'ont pas influencé la formation du film de passivation. La capacité réversible du graphite est de 353 mAh/g qui est l'équivalent de $x = 0.95$ dans la formulation Li_xC_6 .

10

Exemple 9

Le graphite naturel utilisé dans cet exemple est traité de façon identique à celle décrite dans l'exemple 7 en remplaçant toutefois HCl par une base, nommément KOH, à une concentration de 30%.

15

L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre la présence des éléments Ca et F. L'analyse des cendres résiduelles des impuretés sur ce graphite montre une pureté de 99.77%.

20

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 88%. La capacité réversible est 345 mAh/, équivalent à $x = 0.93$ dans la formulation Li_xC_6 .

Exemple 10

Un graphite comprenant des particules de taille 375 μm est initialement purifié dans un bain de HF selon la procédure suivante. 106.5 ml d'acide sont chauffés à 90°C, et 30 g de graphite sont alors ajoutés. Le graphite est lixivié pendant 180 minutes dans le réacteur. Le solide est ensuite filtré, lavé à grande eau, et séché à 120°C pendant 24 heures.

Subséquentement, le graphite est broyé jusqu'à ce que la taille des particules atteigne 10 μm selon la procédure énoncée précédemment. La taille (D50%) est de 10.67 μm . La distribution du graphite possède deux maximums avec épaulement au niveau de taille $> 18 \mu\text{m}$. Il est bien connu qu'un tel type de distribution est moins favorable au fonctionnement optimal des anodes carbone-lithium, et permet d'illustrer la meilleure homogénéité d'un graphite naturel broyé préalablement à sa purification.

L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montrent la présence de Ca et Mg en grande quantité comme impuretés. Une analyse des cendres résiduelles des impuretés sur le graphite montre une pureté de 99.43%. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques sont identiques aux procédures décrites dans l'exemple 1.

L'efficacité coulombique de ce premier cycle est de 75%. La valeur 110 mAh/g de la capacité irréversible est élevée à cause de son taux de pureté (99.43%) et sa surface spécifique élevée (7.08m²/g). La capacité réversible du graphite est de 356 mAh/g l'équivalent de $x = 0.96$ dans la formulation de Li_xC_6 .

Exemple 11

Le graphite utilisé dans cet exemple est préparé suivant la méthode de l'exemple 10. Les conditions de purification et de broyage sont les mêmes que ceux utilisés dans l'exemple 7.

5

La taille (D50%) des particules de ce graphite est de 12.40 μm . La distribution possède deux maximums, un premier à 10 μm , et un second à 17.7 μm .

L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre la présence d'un pic intense de Si suivi par le Mg et le Ca. L'analyse des cendres résiduelles des impuretés du graphite E16 montre une pureté de 99.95%. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques sont identiques aux procédures décrites dans l'exemple 1.

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 86%. La capacité irréversible est de 59 mAh/g. La capacité réversible est de 362 mAh/g, qui est l'équivalent de $x = 0.97$ suivant la formule Li_xC_6 .

Exemple 12

Le graphite naturel utilisé dans cet exemple est traité de façon identique à l'exemple 11 en remplaçant HCl par HNO_3 .

20

La taille de la particule (D50%) de ce graphite est de 12.11 μm . La distribution possède deux maximums, un premier à 8 μm et un second à 18 μm .

L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre la présence du Ca. L'analyse des cendres résiduelles des impuretés du graphite montre une pureté de 99.99 %. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques sont identiques aux procédures décrites dans l'exemple 1.

5

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 88%. La capacité irréversible est de 56 mAh/g. La capacité réversible est de 396.9 mAh/g qui est à $x = 1.066$ suivant la formulation Li_xC_6 .

10

Comme on peut le constater dans les exemples 10-12, le fait de procéder à l'étape de purification avant celle du broyage produit un graphite ayant des propriétés physiques et chimiques beaucoup moins avantageuses.

Exemple 13

15

Selon la procédure de l'exemple 1, la taille initiale du graphite est ramenée de 375 μm à 10 μm par le procédé de broyage. Le graphite est ensuite soumis à un traitement thermique à haute température (2800°C) pendant 2 heures. L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre l'absence de celles-ci.

20

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 87%. La capacité irréversible est de 54.7 mAh/g. La capacité réversible est de 346 mAh/g l'équivalent à $x = 0.93$ dans la formulation Li_xC_6 .

Exemple 14

Dans cet exemple, on a utilisé le graphite naturel ayant une teneur en Si supérieure à celle du graphite du StratminGraphite, alors que la teneur en Ca est inférieure à ce dernier.

5

La lixiviation et la préparation électrochimique du graphite sont identiques à ce qui est mentionné dans l'exemple 2.

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 88%. La capacité réversible
10 est de 350 mAh/g équivalent de $x = 0.94$ dans la formation Li_xC_6 .

On constate par cet exemple qu'un graphite naturel dont les impuretés en silicium (silice) sont en relativement faibles concentrations par rapport aux impuretés en Ca et en Mg, qui sont favorables au mode de réalisation préférentiels de l'invention.

15

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en oeuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en oeuvre, et la présente demande vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant, en général, les principes de
20 l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une anode de carbone pour un générateur rechargeable comprenant un métal alcalin ou alcalino-terreux, le procédé comprenant au moins les
5 étapes successives suivantes:

- a) broyage du graphite naturel non-purifié jusqu'à l'obtention d'une taille de particules utilisable dans l'anode;
- b) purification par voie chimique, thermique, ou une combinaison de celles-ci afin d'éliminer substantiellement les impuretés ayant une conductivité électronique, de façon
10 à ne pas nuire à la formation et la performance d'un film de passivation formé lors de l'insertion du métal lors de la première charge du générateur.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le métal est le lithium.

15 3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel, afin de compléter l'anode, après l'étape b), on mélange du graphite avec un liant et avec un solvant, suivi de l'épandage du mélange graphite-liant-solvant sur un collecteur métallique.

20 4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le graphite est du graphite de type StratminGraphite.

5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les particules de graphite comprennent les propriétés suivantes après l'étape b):

- une taille variant entre 1 et 50 μm ;
- 25 - une distance interplanaire d002 obtenue par Rayons-X variant entre 3.35 Å et 3.38 Å;

- une surface spécifique variant entre 0.4 et 55 m²/g; et
- un taux de pureté variant entre 98.5% et 99.99%.

6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la purification est effectuée par
5 voie chimique en milieu acide ou basique.

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le milieu acide comprend un acide fluoré, HF, H₂SO₄, HNO₃, HCl, et leurs mélanges, et le milieu basique comprend un dérivé fluoré.

10

8. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le milieu acide comprend HF ou un dérivé fluoré générant HF dans ce milieu.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le dérivé fluoré comprend NH₄F,
15 NH₅F₂, ou leur mélanges.

10. Procédé selon la revendication 1 dans lequel seules les impuretés ayant une conductivité électronique localisées à la surface des particules de graphite sont éliminées.

20 11. Anode de carbone-metal à base de graphite comprenant du graphite naturel non-purifié qui a été broyé et purifié selon les étapes a) et b) du procédé de la revendication 1.

12. Anode selon la revendication 11 dans laquelle le metal est le lithium.

25

13. Anode selon la revendication 11 dans laquelle les particules de graphite naturel broyées et purifiées comprennent les propriétés suivantes:

- une taille variant entre 1 et 50 μm ;
- une distance interplanaire d002 obtenue par Rayons-X variant entre 3.35 Å et 3.38 Å;
- 5 - une surface spécifique variant entre 0.4 et 55 m^2/g ; et
- un taux de pureté variant entre 98.5% et 99.99%.

14. Une pile électrochimique comprenant une anode selon la revendication 11.

10 15. Une pile selon la revendication 14 dans laquelle la pile est une pile de type lithium-ion.

16. Un graphite purifié comprenant des particules ayant une surface externe substantiellement dépourvue d'impuretés ayant une conductivité électronique.

15