

(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 mai 2006 (04.05.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/045921 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C01G 31/00 (2006.01) *H01M 4/58* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/002579
- (22) Date de dépôt international :
18 octobre 2005 (18.10.2005)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0411312 22 octobre 2004 (22.10.2004) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
BATSCAP [FR/FR]; Odet, F-29500 ERGUE-GABERIC (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 PARIS (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GUY-OMARD, Dominique [FR/FR]; 3, rue de la Motte, F-44880 SAUTRON (FR). DESCHAMPS, Marc [FR/FR]; 14, allée Louis Feuten, F-29000 QUIMPER (FR). DUBARRY, Matthieu [FR/FR]; 46, Quai Magellan, F-44000 NANTES (FR). MOREL, Benoit [FR/FR]; Mirgallet, F-16350 CHAMPAGNE MOUTON (FR). GAUBICHER, Joël [FR/FR]; 56, rue du Maine, F-44000 NANTES (FR).
- (74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF GAMMA-LIV2O5.

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE GAMMA-LIV2O5.

(57) Abstract: The invention relates to the preparation of a γ -LiV₂O₅ optionally carbon material. The method consists in preparing a composition consisting of carbon and Li and V precursors, and in subjecting it to thermal treatment. The composition is prepared by bringing carbon, V₂O₅- α and a Li precursor into contact, the quantities thereof being such that the ratio of concentrations [V₂O₅]/[Li] is 0.95-1.05, carbon exceeding by at least 25 % in relation to the stoichiometry. Thermal treatment is carried out in two stages: a first stage at a temperature of 90 °C -150 °C during 1-12 hours; a second stage at a temperature of 420 °C - 500 °C, during 10 mins - 1 hour, in a nitrogen or argon atmosphere or in a vacuum. Applications: positive-electrode active matter.

(57) Abrégé : L'invention concerne la préparation d'un matériau γ -LiV₂O₅ éventuellement carboné. Le procédé consiste à préparer une composition de carbone et de précurseurs de Li et de V, et à la soumettre à un traitement thermique. La composition est préparée par mise en contact de carbone, de V₂O₅- α et d'un précurseur de Li, en quantités telles que le rapport des concentrations [V₂O₅]/[Li] est compris entre 0,95 et 1,05, et le carbone est en excès d'au moins 25% par rapport à la stœchiométrie. Le traitement thermique est effectué en deux étapes : une première étape à une température entre 90°C et 150°C pendant une durée de 1 à 12 heures ; une seconde étape à une température entre 420°C et 500°C, pendant une durée comprise entre 10 min et 1 heure, sous atmosphère d'azote ou d'argon ou sous vide. Applications : matière active d'électrode positive.

WO 2006/045921 A1

Procédé de préparation de gamma-LiV₂O₅

La présente invention concerne un procédé de préparation de γ -LiV₂O₅.

Les batteries comprenant une électrode positive et une électrode négative séparée par un électrolyte comprenant un sel de lithium en solution dans un solvant sont largement connues. Le fonctionnement de ces batteries est assuré par la circulation réversible d'ions lithium dans l'électrolyte entre les électrodes. L'électrode positive est généralement constituée par un matériau composite comprenant une matière active, un liant, un matériau conférant une conduction électronique, et éventuellement un composé conférant une conduction ionique. Le composé conférant une conduction électronique peut être un noir de carbone qui ne catalyse pas l'oxydation de l'électrolyte à potentiel élevé.

Il est connu d'utiliser un composé γ -Li_xV₂O₅ comme matière active d'électrode positive dans une batterie fonctionnant par échange d'ions lithium entre l'anode et la cathode à travers l'électrode. Un procédé de préparation de γ -LiV₂O₅ est décrit par J. Barker, et al. [Journal of the Electrochemical Society, 150, (6) A684-A688 (2003)]. Ledit procédé consiste à préparer un mélange de Li₂CO₃, de V₂O₅ et de carbone, à compresser le mélange pour en faire des pastilles, puis à soumettre les pastilles à un traitement thermique sous atmosphère d'argon dans un four à 600°C pendant 60 min. Il est précisé qu'à une température de 525°C, une durée de 10 heures est requise pour obtenir γ -LiV₂O₅ pur. En outre, Us-6,716,372 décrit un procédé consistant à mélanger Li₂CO₃, V₂O₅ et du carbone, à compresser le mélange pour en faire des pastilles, à porter le mélange à une température entre 400°C et 650°C à raison de 2°C/min, à maintenir pendant une certaine durée à cette température, puis à laisser refroidir à raison de 2°C/Min. La durée du maintien à température élevée est de l'ordre de 1 heure pour 600 ou 650°C, et de l'ordre de 8 heures pour 500°C.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé simple et peu onéreux pour la préparation d'un matériau

constitué par γ - LiV_2O_5 pur ou en mélange intime avec du carbone.

Le procédé selon la présente invention consiste à préparer une composition de carbone et de précurseurs de Li et de V, et à soumettre ladite composition à un traitement thermique. Il est caractérisé en ce que :

- la composition est préparée par mise en contact de carbone, de V_2O_5 - α et d'un précurseur de Li, en quantités telles que le rapport des concentrations $[\text{V}_2\text{O}_5]/[\text{Li}]$ est compris entre 0,95 et 1,05, et le carbone est en excès d'au moins 25% par rapport à la stoechiométrie ;
- le traitement thermique est effectué en deux étapes : une première étape à une température entre 90°C et 150°C pendant une durée de 1 à 12 heures ; une seconde étape à une température entre 420°C et 500°C, pendant une durée comprise entre 10 min et 1 heure, sous atmosphère d'azote ou d'argon ou sous vide.

La première étape est effectuée sous agitation énergique. Dans un mode de réalisation préféré, elle est effectuée dans un broyeur à billes.

La première étape du traitement thermique peut être effectuée à l'air. La durée de cette étape dépend de la température. Elle peut être réduite à environ 1 heure en mettant la composition à traiter sous forme d'une couche mince.

Si la durée de la seconde étape du traitement thermique est inférieure à 10 min, ou si la température de la seconde étape du traitement thermique est inférieure à 420°C, le matériau obtenu n'est pas γ - LiV_2O_5 pur, il contient $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ et/ou $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ - β ($0 < x < 0,7$). Une durée supérieure à 1 heure entraîne une augmentation de la taille des cristallites qui conduit à une performance moins bonne en batterie.

La première étape du traitement thermique peut être effectuée dans une étuve avant d'introduire la composition dans le four qui sera utilisé pour la seconde étape du traitement thermique. La première étape du traitement thermique peut aussi être effectuée dans le four utilisé pour la seconde étape, si celui-ci comprend au moins deux

zones de traitement, l'une à la température de la première étape, l'autre à la température de la deuxième étape.

Dans un premier mode de réalisation, le précurseur de Li est $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ ou Li_2CO_3 . Le précurseur de vanadium $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$,
5 le précurseur de lithium et le carbone sont introduits dans une quantité d'eau telle qu'on obtienne une suspension visqueuse, et l'agitation énergique est maintenue pendant une durée de 1 à 2 heures. Les concentrations en précurseurs peuvent varier entre 0,5 mol/l et 5 mol/l pour $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$, entre
10 0,25 mol/l et 2,5 mol/l pour le précurseur de lithium Li_2CO_3 et entre 0,5 mol/l et 5 mol/l pour le précurseur de lithium $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$.

Si les mêmes précurseurs sont mélangés en l'absence d'eau, la composition de carbone et de précurseurs de Li et
15 de V conduit à un mélange de $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ et $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5-\beta$ ($0 < x < 0,7$) après le second traitement thermique.

Dans un second mode de réalisation, on ajoute au milieu réactionnel une solution aqueuse contenant de 10 à 50% en volume de peroxyde d'hydrogène, et l'agitation énergique est
20 maintenue pendant 5 minutes. Les concentrations limites utilisables sont de 0,05 mol/l à 2 mol/l pour $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$, et de 0,025 mol/l à 2 mol/l pour le précurseur de Li.

Dans le second mode de réalisation :

- le précurseur de lithium peut être choisi parmi
25 Li_2CO_3 , $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$, LiCl , LiNO_3 , ou un sel de lithium d'un acide carboxylique, choisi par exemple parmi l'acétylacétonate de lithium, l'acétate de lithium, le stéarate de lithium, le formiate de lithium, l'oxalate de lithium, le citrate de lithium, le lactate de lithium, le tartrate de lithium, le
30 pyruvate de lithium ;

- on prépare une suspension aqueuse de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ et de carbone, et l'on y ajoute une solution aqueuse de peroxyde, le précurseur de lithium pouvant être introduit dans la suspension aqueuse de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ et de carbone avant l'addition
35 de la solution de peroxyde, ou après l'addition de la solution de peroxyde c'est-à-dire au cours de la formation du gel, et on laisse sous agitation énergique pendant 5 min.

- les quantités respectives de précurseur de Li et de $V_2O_5-\alpha$ dans le milieu réactionnel sont de préférence telles que $0,1/z \text{ mol.l}^{-1} < [\text{Li}] < 1 \text{ 1}/z \text{ mol.l}^{-1}$; $0,1 \text{ mol.l}^{-1} < [V_2O_5] < 1 \text{ mol.l}^{-1}$, z étant le nombre d'atomes de lithium par unité formulaire du précurseur .

Des concentrations trop élevées en réactifs peuvent provoquer une effervescence, alors que des concentrations trop faibles donnent des précipités.

Lorsque l'excès de carbone dans le milieu réactionnel n'est pas supérieur à 25%, le matériau obtenu par le procédé de l'invention est un matériau constitué par des agglomérats de petites aiguilles de $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$.

Lorsque l'excès de carbone dans le milieu réactionnel est supérieur à 25%, le matériau obtenu est constitué par des agglomérats de petites aiguilles de $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ entourées par une couche discontinue de particules sphériques de carbone. Un tel matériau est désigné ci-après par $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ carboné.

Un matériau obtenu par le procédé selon la présente invention peut être utilisé pour l'élaboration d'une électrode composite positive pour une batterie au lithium ou pour une batterie aux ions lithium.

Dans un mode de réalisation particulier, une électrode positive selon la présente invention est constituée par un matériau composite qui contient :

- un composé carboné ou non obtenu par le procédé de la présente invention,
- un liant conférant une tenue mécanique,
- éventuellement un composé conférant une conduction électronique,
- éventuellement un composé conférant une conduction ionique.

La teneur en $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ carboné ou non est comprise de préférence entre 90 et 100 % en masse. La teneur en liant est de préférence inférieure à 10 % en masse. La teneur en composé conférant une conduction électronique est de préférence inférieure ou égale à 5 % en masse, et la teneur en matériau conférant une conduction ionique est de

préférence inférieure ou égale à 5% en masse. Pour les électrodes constituées par γ -LiV₂O₅ non carboné, il est préférable que le matériau composite constituant l'électrode positive contienne un composé conférant une conduction électronique et un liant.

Le liant peut être constitué par un polymère non solvant, par un polymère solvant ou par un mélange de polymère solvant et de polymère non solvant. Il peut contenir en outre un ou plusieurs composés liquides polaires aprotiques. Le polymère non solvant peut être choisi parmi les homopolymères et les copolymères de fluorure de vinylidène, les copolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène, les homopolymères et les copolymères de tétrafluoroéthylène, les homopolymères et les copolymères de N-vinylpyrrolidone, les homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile et les homopolymères et les copolymères de méthacrylonitrile. Le poly(fluorure de vinylidène) est particulièrement préféré. Le polymère non solvant peut porter des fonctions ioniques. A titre d'exemple d'un tel polymère, on peut citer les sels de polyperfluoroéther sulfonate, dont certains sont commercialisés sous la dénomination Nafion[®], et les sels de polystyrène sulfonate.

Le polymère solvant peut être choisi par exemple parmi les polyéthers de structure linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base de poly(oxyde d'éthylène) ; les copolymères contenant le motif oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène ou allylglycidyléther ; les polyphosphazènes ; les réseaux réticulés à base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ; les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'épichlorhydrine ; et les réseaux obtenus par polycondensation et portant des groupements qui permettent l'incorporation de groupements réticulables.

Le composé polaire aprotique peut être choisi parmi les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles.

Le composé conférant une conduction ionique est un sel de lithium, choisi avantageusement parmi LiClO₄, LiPF₆,

LiAsF₆, LiBF₄, LiR_FSO₃, LiCH₃SO₃, les bisperfluoroalkyl sulfonimides de lithium, les bis- ou les trisperfluorosulfonylméthides de lithium.

Le composé conférant une conduction électronique peut être choisi par exemple parmi les noirs de carbone, le graphites, les fibres de carbone, les nanofils de carbone, ou les nanotubes de carbone.

Une électrode positive composite selon l'invention peut être élaborée en mélangeant γ -LiV₂O₅ carboné ou non, un liant dans un solvant approprié, et éventuellement un sel de lithium, en épandant le mélange obtenu sur un disque métallique servant de collecteur (par exemple un disque d'aluminium), puis en évaporant le solvant à chaud sous atmosphère d'azote. Le solvant est choisi en fonction du liant utilisé. Une électrode positive peut en outre être élaborée par extrusion d'un mélange de ses constituants.

Une électrode ainsi constituée peut être utilisée dans une batterie comprenant une électrode positive et une électrode négative séparée par un électrolyte comprenant un sel de lithium en solution dans un solvant. Le fonctionnement d'une telle batterie est assuré par la circulation réversible d'ions lithium dans l'électrolyte entre les électrodes. L'un des objets de la présente invention est une batterie dans laquelle l'électrolyte comprend un sel de lithium en solution dans un solvant, caractérisée en ce qu'elle comprend une électrode positive contenant comme matière active le γ -LiV₂O₅ carboné ou non, préparé selon le procédé de la présente invention.

Dans une batterie selon l'invention, l'électrolyte comprend au moins un sel de lithium en solution dans un solvant. Comme exemple de sel, on peut citer LiClO₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiBF₄, LiR_FSO₃, LiCH₃SO₃, LiN(R_FSO₂)₂, LiC(R_FSO₂)₃ et LiCF(R_FSO₂)₂, R_F représentant un groupe perfluoroalkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un atome de fluor.

Le solvant de l'électrolyte peut être constitué par un ou plusieurs composés polaires aprotiques choisis parmi les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones

linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles. Le solvant est constitué de préférence par au moins deux carbonates choisis parmi le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle et le carbonate de méthyle et d'éthyle. Une batterie ayant un électrolyte à solvant polaire aprotique fonctionne généralement dans un domaine de température de -20°C à 60°C.

Le solvant de l'électrolyte peut en outre être un polymère solvatant. Comme exemples de polymères solvatants, on peut citer les polyéthers de structure linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base de poly(oxyde d'éthylène) ; les copolymères contenant le motif oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène ou allylglycidyléther ; les polyphosphazènes ; les réseaux réticulés à base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ; les copolymères d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine tels que décrits dans FR-2 770 034 ; et les réseaux obtenus par polycondensation et portant des groupements qui permettent l'incorporation de groupements réticulables. On peut également citer les copolymères à blocs dans lesquels certains blocs portent des fonctions qui ont des propriétés rédox. Une batterie ayant un électrolyte à solvant polymère fonctionne généralement dans un domaine de température de 60°C à 120°C.

Le solvant de l'électrolyte peut en outre être un mélange d'un composé liquide aprotique polaire choisi parmi les composés polaires aprotiques cités ci-dessus et d'un polymère solvatant. Il peut comprendre de 2 à 98% en volume de solvant liquide, suivant que l'on souhaite un électrolyte plastifié avec une faible teneur en composé aprotique polaire, ou un électrolyte gélifié avec une teneur élevée en composé aprotique polaire. Lorsque le solvant polymère de l'électrolyte porte des fonctions ioniques, le sel de lithium est facultatif.

Le solvant de l'électrolyte peut aussi être un mélange d'un composé polaire aprotique tel que défini ci-dessus ou d'un polymère solvatant tel que défini ci-dessus, et d'un polymère polaire non solvatant comprenant des unités contenant au moins un hétéroatome choisi parmi le soufre, l'oxy-

gène, l'azote et le fluor. Un tel polymère non solvatant peut être choisi parmi les homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile, les homopolymères et les copolymères de fluorovinylidène, et les homopolymères et les copolymères de N-vinylpyrrolidone. Le polymère non solvatant peut en outre être un polymère portant des substituants ioniques, et notamment un sel de polyperfluoroéther sulfonate (tel qu'un Nafion® précité par exemple) ou un sel de polystyrène sulfonate.

Dans un autre mode de réalisation, l'électrolyte de la batterie de la présente invention peut être un solide conducteur inorganique, choisi parmi les composés désignés habituellement par Lisicon, c'est-à-dire des solutions solides $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_3\text{YO}_4$ (X = Si ou Ge ou Ti ; Y = P ou As ou V), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{AO}_4$ (X = Si ou Ge ou Ti ; A = Mo ou S), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-LiZO}_2$ (X = Si ou Ge ou Ti ; Z = Al ou Ga ou Cr), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{BXO}_4$ (X = Si ou Ge ou Ti ; B = Ca ou Zn), $\text{LiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{LiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\text{LiF-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ ou $\text{LiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PON}$. Une batterie au lithium comprenant un tel électrolyte fonctionne dans un très large domaine de température, de l'ordre de -20°C à 100°C .

Bien entendu, l'électrolyte d'une batterie de la présente invention peut contenir en outre les additifs utilisés de manière classique dans ce type de matériau, et notamment un plastifiant, une charge, d'autres sels, etc.

L'électrode négative de la batterie peut être constituée par du lithium métallique ou un alliage de lithium qui peut être choisi parmi les alliages $\beta\text{-LiAl}$, $\gamma\text{-LiAl}$, Li-Pb (par exemple Li_7Pb_2), Li-Cd-Pb, Li-Sn, Li-Sn-Cd, Li-Sn dans différentes matrices, notamment des matrices oxygénées ou des matrices métalliques (par exemple Cu, Ni, Fe, Fe-C), Li-Al-Mn. La batterie est alors une batterie au lithium. Lorsque le composé $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ obtenu par le procédé de l'invention est utilisé pour l'élaboration de l'électrode positive, la batterie est à l'état déchargé.

L'électrode négative de la batterie peut en outre être constituée par un matériau composite comprenant un liant et un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions

lithium à bas potentiel rédox (désigné ci-après par matériau d'insertion), ledit matériau composite étant lithié au cours d'une étape préliminaire. Le matériau d'insertion peut être choisi parmi les matériaux carbonés, naturels ou de synthèse. Ces matériaux carbonés peuvent être par exemple un coke de pétrole, un graphite, un whisker de graphite, une fibre de carbone, un méso carbone micro grains, (désigné usuellement par meso carbon micro bead), un coke de brai (désigné usuellement par pitch coke), un coke aiguille (désigné usuellement par needle coke). Le matériau d'insertion peut en outre être choisi parmi les oxydes tels que par exemple Li_xMoO_2 , Li_xWO_2 , $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_xTiO_2 ou parmi les sulfures tels que par exemple $\text{Li}_9\text{Mo}_6\text{S}_6$ et LiTiS_2 ou parmi les oxysulfures. On peut également utiliser des composés permettant de stocker réversiblement le lithium à bas potentiel, tels que des vanadates amorphes (par exemple Li_xNiVO_4), les nitrures (par exemple $\text{Li}_{2,6-x}\text{Co}_{0,4}\text{N}$, $\text{Li}_{2+x}\text{FeN}_2$, $\text{Li}_{7+x}\text{MnN}_4$), les phosphures (par exemple $\text{Li}_{9-x}\text{VP}_4$), les arséniures (par exemple $\text{Li}_{9-x}\text{VAs}_4$) et les oxydes à décomposition réversible (par exemple CoO , CuO , Cu_2O). Le liant est un liant organique stable électrochimiquement dans le domaine de fonctionnement de l'électrode négative. A titre d'exemple, on peut citer les homopolymères du fluorure de polyvinylidène ou un copolymère éthylène propylène diène. Un poly(fluorure de polyvinylidène) est particulièrement préféré. Une électrode composite négative peut être élaborée en introduisant le composé carboné dans une solution du liant dans un solvant polaire aprotique, en épandant le mélange obtenu sur un disque de cuivre servant de collecteur, puis en évaporant le solvant à chaud sous atmosphère d'azote. Lorsque l'électrode négative est constituée par un matériau d'insertion, la batterie est dite aux ions lithium. Lorsque le composé $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ obtenu par le procédé de l'invention est utilisé pour l'élaboration de l'électrode positive d'une telle batterie, la batterie est à l'état chargé.

Une batterie selon l'invention comprenant un électrolyte solide peut se présenter sous la forme d'une succession de couches constituées respectivement par le

matériau de l'électrode positive selon l'invention et son collecteur de courant, l'électrolyte solide, et l'électrode négative et éventuellement son collecteur de courant.

Une batterie selon l'invention comprenant un électrolyte liquide peut également se présenter sous forme d'une succession de couches constituées respectivement par le matériau de l'électrode positive selon l'invention et son collecteur de courant, un séparateur imbibé par l'électrolyte liquide, et le matériau constituant l'électrode négative et éventuellement son collecteur de courant.

La présente invention est illustrée plus en détail par les exemples donnés ci-après auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Exemple 1

On a ajouté à 150 ml d'eau, 24,0810 g (0,88 M) de $V_2O_5-\alpha$, 4,7916 g (0,44 M) de Li_2CO_3 et 3,5 g de carbone. Une composition de carbone et de précurseurs de Li et de V s'est formée après une agitation en broyeur à billes de 2 heures. Ensuite, on a séché ladite composition pendant 2 heures à l'air à 90°C, puis on l'a soumise à un traitement à 420°C pendant 15 minutes sous argon. Le produit obtenu est désigné ci-après par GliV205-420, et il contient 8% de carbone résiduel.

Exemple 2

On a mis en œuvre le procédé de préparation de l'exemple 1, mais avec un traitement à 470°C au lieu de 420°C pendant 15 minutes. Le composé obtenu est désigné par GliV205-470a, et il contient 8% de carbone résiduel.

Exemple 3

On a ajouté à 50 ml d'eau, 24,0810 g (0,29 M) de $V_2O_5-\alpha$, 4,7916 g (0,146 M) de Li_2CO_3 et 1,49 g de carbone. Une composition de carbone et de précurseurs de Li et de V s'est formée après une agitation en broyeur à billes de 2 heures. Ensuite, on a séché ladite composition pendant 2 heures à l'air à 90°C, puis on l'a soumise à un traitement à 470°C pendant 15 minutes sous argon. Le produit obtenu est

désigné ci-après par GliV205-470b, et il contient 1% de carbone résiduel.

Exemple 4

On a mis en œuvre le procédé de préparation de l'exemple 3, mais avec un traitement à 350°C au lieu de 470°C pendant 30 minutes. Le composé obtenu est désigné par GliV205-LIV-350.

Exemple 5

A 15 ml d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 30%, on a ajouté 1 g de V₂O₅, 0,2306 g de LiOH, H₂O et 0,1453 g de carbone. Une composition de carbone et de précurseurs de Li et de V s'est formée en quelques minutes.

Ladite composition a été soumise à un séchage à 90°C pendant une nuit à l'air, puis à un traitement thermique de 15 min à 420°C sous argon. Le composé obtenu est désigné par GliV205ph-420.

Exemple 6 (comparatif)

On a mis en œuvre le procédé de préparation de l'exemple 2, mais le broyage a été réalisé sans addition d'eau et le traitement à 470°C a été effectué pendant 45 minutes au lieu de 15 minutes. Le composé obtenu est désigné par GliV205-BSEC-470, il contient Li_xV₂O₅-β comme impureté.

Exemple 7

Analyse par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des composés GliV205-420, GliV205-470a, GliV205-BSEC-470 et celui correspondant à la composition de carbone et de précurseurs de Li et de V formée après une agitation en broyeur à bille de 2 heures et un séchage pendant 2 heures à l'air à 90°C sans la 2^{ème} étape de traitement thermique ont été reportés sur la figure 1. Ces diagrammes montrent que le composé γ-LiV₂O₅ carboné peut être obtenu dès 15 minutes de recuit à 420°C. D'autre part, il est mis en évidence que l'utilisation de l'eau lors du broyage permet d'améliorer la réactivité de la composition de carbone et de précurseurs de Li et de V puisqu'un mélange à sec donne lieu à l'apparition d'impu-

retés de type $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5-\beta$ (*) à 470°C même après 45 minutes. Par ailleurs le diagramme de diffraction de la composition de carbone et de précurseurs de Li et de V préparé selon l'exemple 6 comparatif montre qu'elle contient un hydrate de
5 formule lamellaire $\text{Li}_{1+a}\text{V}_3\text{O}_8,1\text{H}_2\text{O}$ en plus du carbone (11%).

Exemple 8

Mesure des performances

Les performances électrochimiques du composé GliV205-470b préparé selon l'exemple 3 et du composé GliV205-LIV-350
10 préparé selon l'exemple 4 ont été testées en batterie swagelok de laboratoire du type : Li/ électrolyte liquide (EC+DMC+LiPF₆) /GliV205-470b, fonctionnant à température ambiante. Pour l'électrode positive, on a ajouté 5% en masse de noir de carbone au composé de l'invention

15 Les résultats obtenus avec le composé GliV205-470b sont reportés sur la figure 2. Les conditions de cyclage correspondent à 0,5 Li en réduction et 0,2 Li en oxydation par groupement formulaire et par heure. La fenêtre de potentiel était de 3 V à 4 V pour les cycles de 0 à 8, puis
20 de 12 à 40 (zones I et III). La fenêtre de potentiel était de 3 V à 3,75 V pour les cycles de 9 à 11 (zone II).

Les résultats obtenus avec le composé GliV205-LIV-350 sont reportés sur la figure 3. Le cyclage a été effectué
25 à 0,4 Li par groupement formulaire et par heure pour les 12 premiers cycles, puis de 0,4Li par groupement formulaire et par heure.

Les figures 2 et 3 représentent la variation de la capacité pour chacun des matériaux. Il est ainsi confirmé
30 sur la figure 2 qu'à une vitesse de cyclage de 0,5 Li par heure et par unité formulaire, le composé $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ carboné (1% de carbone résiduel) élaboré selon la présente invention présente une capacité et une tenue en cyclage similaire à celle de l'art antérieur (US-6,716,372).

35 L'utilisation d'un oxyde $\gamma\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ préparé selon le procédé de l'invention permet par conséquent des économies

d'énergie substantielles lors de la fabrication du matériau d'électrode positive pour une batterie au lithium.

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'un matériau constitué par γ - LiV_2O_5 pur ou en mélange intime avec du carbone, consistant à préparer une composition de carbone et
5 de précurseurs de Li et de V, et à soumettre ladite composition à un traitement thermique, caractérisé en ce que :

- la composition est préparée par mise en contact de carbone, de V_2O_5 - α et d'un précurseur de Li, en quantités
10 telles que le rapport des concentrations $[\text{V}_2\text{O}_5]/[\text{Li}]$ est compris entre 0,95 et 1,05, et le carbone est en excès d'au moins 25% par rapport à la stoechiométrie ;
- le traitement thermique est effectué en deux étapes : une première étape à une température entre 90°C et 150°C pendant une durée de 1 à 12 heures ; une seconde étape à une
15 température entre 420°C et 500°C, pendant une durée comprise entre 10 min et 1 heure, sous atmosphère d'azote ou d'argon ou sous vide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en
20 ce que la première étape est effectuée sous agitation énergétique.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de Li est $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ ou Li_2CO_3 , le précurseur de vanadium V_2O_5 - α , le précurseur de lithium et le
25 carbone sont introduits dans une quantité d'eau telle qu'on obtienne une suspension visqueuse, et l'agitation énergétique est maintenue pendant une durée de 1 à 2 heures.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les concentrations en précurseurs varient entre
30 0,5 mol/l et 5 mol/l pour V_2O_5 - α , entre 0,25 mol/l et 2,5 mol/l pour le précurseur de lithium Li_2CO_3 , et entre 0,5 mol/l et 5 mol/l pour le précurseur de lithium $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute au milieu réactionnel une solution aqueuse
35 contenant de 10 à 50% en volume de peroxyde d'hydrogène, l'agitation énergétique est maintenue pendant 5 minutes et les concentrations limites utilisables sont de 0,05 mol/l à

2 mol/l pour $V_2O_5-\alpha$, et de 0,025 mol/l à 2 mol/l pour le précurseur de Li.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le précurseur de lithium est choisi parmi Li_2CO_3 ,
5 $LiOH, H_2O$, $LiCl$, $LiNO_3$, ou un sel de lithium d'un acide carboxylique.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le sel de lithium est choisi parmi l'acétylacétonate de lithium, l'acétate de lithium, le stéarate de lithium, le
10 formiate de lithium, l'oxalate de lithium, le citrate de lithium, le lactate de lithium, le tartrate de lithium, le pyruvate de lithium.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on prépare une suspension aqueuse de $V_2O_5-\alpha$ et de
15 carbone, et l'on y ajoute une solution aqueuse de peroxyde, le précurseur de lithium pouvant être introduit dans la suspension aqueuse de $V_2O_5-\alpha$ et de carbone avant l'addition de la solution de peroxyde, ou après l'addition de la solution de peroxyde c'est-à-dire au cours de la formation du
20 gel, et on laisse sous agitation énergique pendant 5 min.

9. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les quantités respectives de précurseur de Li et de $V_2O_5-\alpha$ dans le milieu réactionnel sont telles que $0,1/z$
25 $mol.l^{-1} < [Li] < 1 \ 1/z \ mol.l^{-1}$; $0,1 \ mol.l^{-1} < [V_2O_5] < 1 \ mol.l^{-1}$, z étant le nombre d'atomes de lithium par unité formulaire du précurseur.

10. Matériau obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Electrode composite positive pour une batterie au
30 lithium, caractérisée en ce qu'elle est constituée par un matériau composite qui contient un matériau selon la revendication 10.

12. Electrode composite positive selon la revendication 11, caractérisé en ce que le matériau
35 composite contient en outre :

- un liant conférant une tenue mécanique,
- un composé conférant une conduction électronique,

- éventuellement un composé conférant une conduction ionique

13. Electrode composite positive selon la revendication 12, caractérisée en ce que :

- 5 - la teneur en matériau selon la revendication 12 est comprise entre 90 et 10 % en masse ;
- la teneur en liant est inférieure à 10 % en masse ;
- la teneur en composé conférant une conduction électronique est inférieure ou égale à 5 % en masse.
10 - la teneur en composé conférant une conduction ionique est inférieure à 5 % en masse.

14. Electrode selon la revendication 12, caractérisé en ce que le liant est constitué par un polymère solvatant.

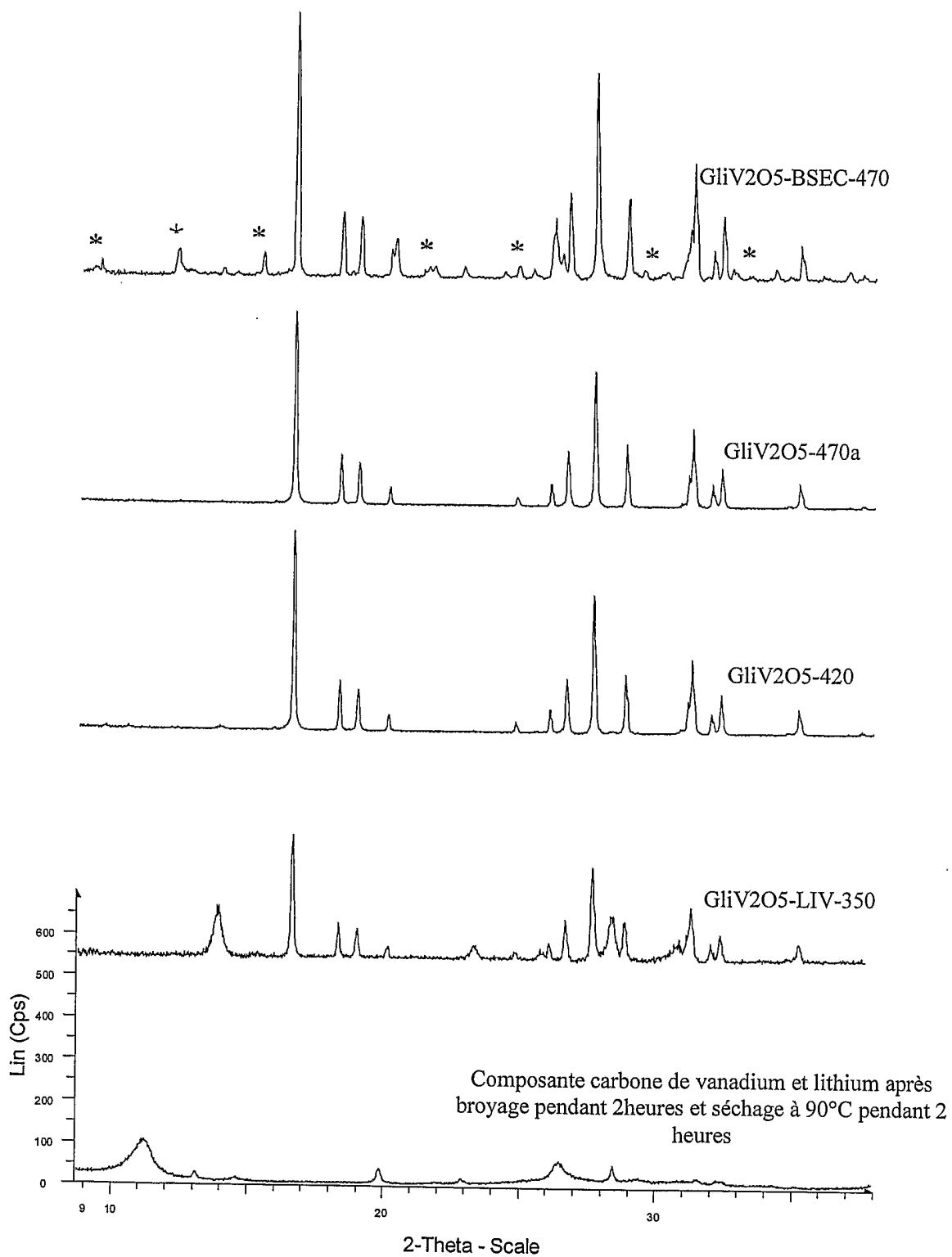
15. Electrode selon la revendication 12, caractérisé en ce que le liant est un mélange de polymère solvatant et de polymère non solvatant.

16. Electrode selon l'une des revendications 12 à 15 caractérisé en ce que le liant comprend en outre un composé polaire aprotique.

20 17. Electrode selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé conférant une conduction ionique est un sel de lithium, choisi parmi LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiR_FSO_3 , LiCH_3SO_3 , les bisperfluoroalkyl sulfonimides de lithium, les bis- et les trisperfluorosulfonylméthides de
25 lithium.

18. Batterie constituée par une électrode négative et une électrode positive séparée par un électrolyte constitué par un sel de lithium en solution dans un solvant, caractérisé en ce que l'électrode positive est une électrode
30 selon l'une des revendications 11 à 17.

Fig. 1



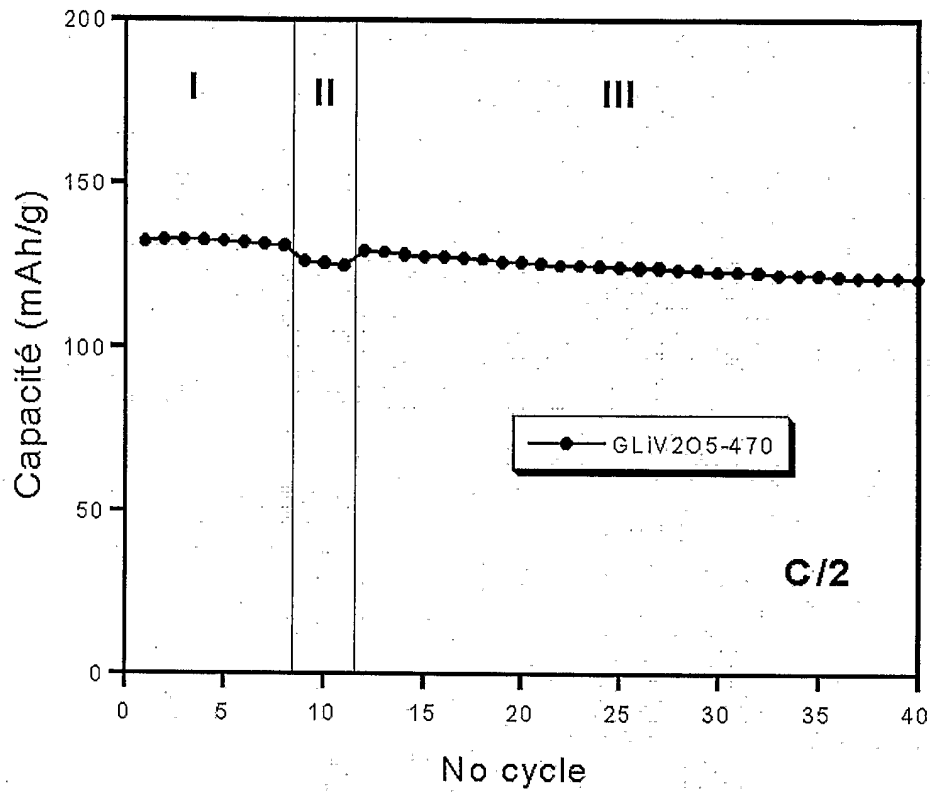


Figure 2

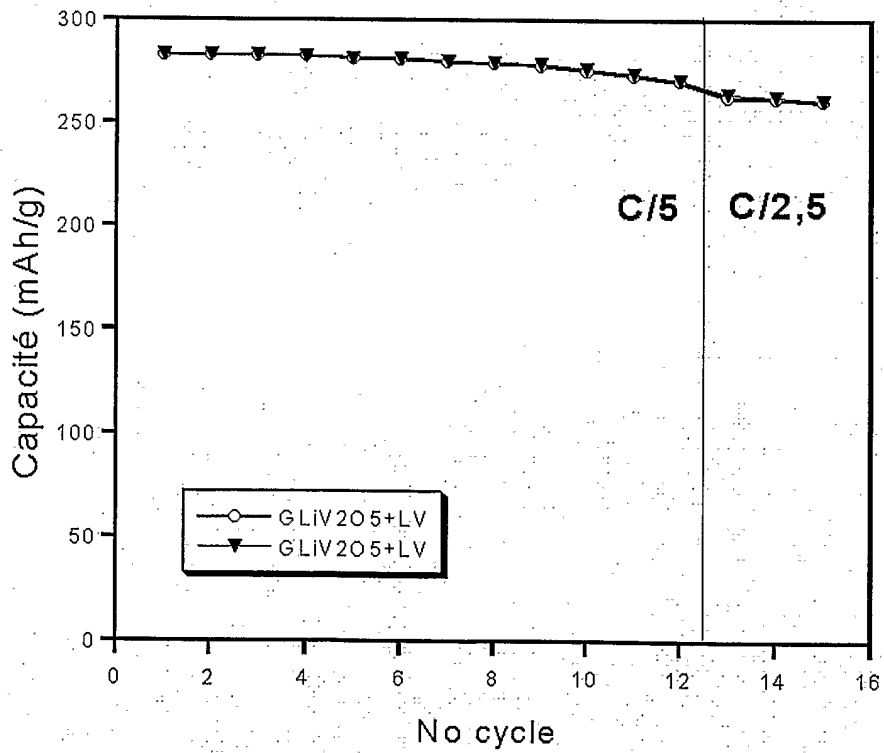


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2005/002579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G31/00 H01M4/58

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)
C01G H01M

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/086214 A1 (BARKER JEREMY ET AL) 4 July 2002 (2002-07-04) cited in the application example 9	1-18
A	EP 0 397 608 A (CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE) 14 November 1990 (1990-11-14) claims 10-16	1-18
A	J. BARKER, M.Y. SAIDI, J.L. SWOYER: "A Carbothermal Reduction Method for the preparation of Electroactive Materials for Lithium Ion Applications" J. ELECTROCHEM. SOC., vol. 150, no. 6, 2003, pages A684-A688, XP002332263 cited in the application the whole document	1-18

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 document 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2006

Date of mailing of the international search report

09/03/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2005/002579

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002086214	A1	04-07-2002	AT 276200 T 15-10-2004
			AU 2603001 A 31-07-2001
			CA 2395115 A1 26-07-2001
			CN 1424980 A 18-06-2003
			DE 60013909 D1 21-10-2004
			DE 60013909 T2 29-09-2005
			EP 1252093 A1 30-10-2002
			ES 2225292 T3 16-03-2005
			HK 1051174 A1 01-04-2005
			JP 2003520405 T 02-07-2003
			WO 0153198 A1 26-07-2001
			US 6528033 B1 04-03-2003

EP 0397608	A	14-11-1990	AT 108950 T 15-08-1994
			CA 2014438 A1 12-10-1990
			DE 69010763 D1 25-08-1994
			DE 69010763 T2 09-03-1995
			ES 2060999 T3 01-12-1994
			US 5039582 A 13-08-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2005/002579

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 C01G31/00 H01M4/58

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 PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C01G H01M

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)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2002/086214 A1 (BARKER JEREMY ET AL) 4 juillet 2002 (2002-07-04) cité dans la demande exemple 9	1-18
A	EP 0 397 608 A (CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE) 14 novembre 1990 (1990-11-14) revendications 10-16	1-18
A	J. BARKER, M.Y. SAIDI, J.L. SWOYER: "A Carbothermal Reduction Method for the preparation of Electroactive Materials for Lithium Ion Applications" J. ELECTROCHEM. SOC., vol. 150, no. 6, 2003, pages A684-A688, XP002332263 cité dans la demande le document en entier	1-18

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document 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 postérieurement à 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 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 internationale a été effectivement achevée

2 mars 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/03/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Siebel, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2005/002579

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002086214 A1	04-07-2002	AT 276200 T	15-10-2004
		AU 2603001 A	31-07-2001
		CA 2395115 A1	26-07-2001
		CN 1424980 A	18-06-2003
		DE 60013909 D1	21-10-2004
		DE 60013909 T2	29-09-2005
		EP 1252093 A1	30-10-2002
		ES 2225292 T3	16-03-2005
		HK 1051174 A1	01-04-2005
		JP 2003520405 T	02-07-2003
		WO 0153198 A1	26-07-2001
		US 6528033 B1	04-03-2003
		EP 0397608 A	14-11-1990
CA 2014438 A1	12-10-1990		
DE 69010763 D1	25-08-1994		
DE 69010763 T2	09-03-1995		
ES 2060999 T3	01-12-1994		
US 5039582 A	13-08-1991		