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

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2320661 A1 2002/03/26

(21) 2 320 661

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2000/09/26

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2002/03/26

(51) Cl.Int.^{7}/Int.Cl.^{7} C01D 15/00, H01M 4/40

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

(72) Inventeurs/Inventors:
GAUTHIER, MICHEL, CA;
ARMAND, MICHEL, CA;
RAVET, NATHALIE, CA;
MAGNAN, JEAN-FRANCOIS, CA

(74) Agent: SWABEY OGILVY RENAULT

(54) Titre : NOUVEAU PROCEDE DE SYNTHESE DE MATERIAUX LIMPO4 A STRUCTURE OLIVINE
(54) Title: NEW PROCESS FOR SYNTHESIZING LIMPO4 MATERIALS WITH OLIVINE STRUCTURE

NOUVEAU PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX $LIMPO_4$ À STRUCTURE OLIVINE

INVENTEURS: M.ARMAND, M. GAUTHIER, J.-F. MAGNAN ET N. RAVET

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne une méthode de préparation de matériaux d'électrode capables de permettre des réactions rédox par échange d'ions alcalins et d'électrons. Les applications sont dans le domaine des générateurs électrochimiques (batteries) primaires ou secondaires, les supercapacités et les systèmes de modulation de la lumière de type électrochrome.

ART ANTERIEUR

Les composés d'insertion de formule $LiMPO_4$ de structure olivine où M est un cation métallique appartenant à la première ligne des métaux de transition par exemple Mn, Fe, Co ou Ni, sont connus et leur utilisation comme matériau de cathode dans les batteries au lithium été reporté par Goodenough et Al. dans US 5910382. Dans une demande "Continuation-In-Part" qui est par ailleurs toujours en instance, de ce brevet, la généralité des composés "de type $LiMPO_4$ " a été précisée dans la mesure où tout en gardant sensiblement la même structure olivine, une partie des atomes M peut être substitué par d'autres métaux de valence comprise entre 2 et 3, dont les éléments de transition voisins ou une partie du phosphore, peut être substitué par des éléments tels que Si, S, Al, As. De même, le lithium permettant l'électroneutralité peut occuper une fraction ou la totalité des sites octaédriques de la structure olivine, ou éventuellement se placer en position interstitielle lorsque la totalité des sites octaédriques est occupée.

La formule $Li_{x+y}M_{1-(y+d+t+q+r)}D_dT_tQ_qR_r[PO_4]_{1-(p+s+v)}[SO_4]_p[SiO_4]_s[VO_4]$ dans laquelle

M peut être Fe^{2+} ou Mn^{2+} ou un mélange des deux;

D est un métal dans l'état d'oxydation +2 choisi dans le groupe contenant Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn2+, Cu^{2+}, and Ti^{2+};

T est un métal dans l'état d'oxydation +3 choisi dans le groupe contenant Al^{3+}, Ti^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+} and V^{3+};

Q est un métal dans le degré d'oxydation +4 choisi dans le groupe contenant Ti^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+} and V^{4+};

R est un métal dans l'état d'oxydation +5 choisi dans le groupe contenant V^{5+}, Nb^{5+} and Ta^{5+};

englobe la généralité du sens à donner au terme "de type Li_xMXO_4, $0 < x < 2$ " de structure olivine au sens de la présente invention et sera utilisée dans ce qui suit. Les substituants préférés du phosphore sont le silicium et le soufre.

Outre leur performance électrochimique dans les accumulateurs au lithium, l'intérêt de cette nouvelle famille de matériaux est de mettre en jeu des éléments non-toxiques, abondants et peu coûteux à extraire. Ces caractéristiques sont déterminantes pour le développement de gros accumulateurs au lithium applicables notamment au marché du véhicule électrique dont le besoin devient pressant avec l'accumulation des gaz à effet de serre.

Dans ces composés préparés sous forme lithiés (à l'état déchargé), au moins un des métaux de transition est à l'état d'oxydation II. Dans le brevet US 5910382 et sa CIP) ainsi que dans les brevets et publications suivants, la synthèse des composés $LiMPO_4$ sont toutes réalisées à partir d'un sel du métal de transition M correspondant au degré d'oxydation II et en conservant cet état d'oxydation tout au long de la synthèse jusqu'au produit final. L'élément de transition dont le maintien de la valence II tout au cours de la synthèse, quelle que soit la voie suivie, est le fer dont la plupart des composés s'oxydent à l'air spontanément. Par exemple, $LiFePO_4$ a été réalisée par réaction à l'état solide, à haute température et sous atmosphère inerte des divers constituants (par exemple pour la source de fer, $Fe(OOCCH_3)_2$, la source de phosphate, $NH_4H_2PO_4$ et celle de lithium, Li_2CO_3). Dans tous les cas, la source de fer est un sel dans lequel le fer est à l'état d'oxydation II. Que ce soit à partir d'acétate de fer II [1], d'oxalate de fer II [2, 3] ou de vivianite ($Fe_3(PO_4)_2$ $8H_2O$)[4], la sensibilité du fer II vis-à-vis de l'oxydation par l'oxygène rends tous ces processus de synthèse très délicats et toutes les précautions doivent être prises pour supprimer totalement la présence d'oxygène et notamment lors du traitement thermique, ce qui augmente le coût du matériau correspondant. Cette sensibilité donne lieu a une irreproductibilité du comportement électrochimique des échantillons. Par ailleurs, le fer est l'élément le

plus utile, de par son abondance et absence de toxicité, et la principale mise en oeuvre de l'invention est destinée à une préparation améliorée de composés rédox contenant cet élément. Il est évident que les résultats de l'invention s'appliquent au manganèse, au vanadium, au cobalt, etc. dans des conditions correspondantes à leur degré d'oxydation voulu. D'une manière générale, à tout précurseur du métal M dont le degré d'oxydation le moins coûteux est le plus facile à manipuler ne correspond pas a celui requis dans la formule du matériau rédox Li_xMXO_4.

Une amélioration de ces composés a précédemment été proposée (voir CA 2,270,771). Dans ce dernier document, il a été montré que les performances électrochimiques de $LiFePO_4$ étaient grandement améliorées que ce soit en terme de capacité réversible, de cyclabilité ou de puissance, lorsque les particules du matériau sont recouvertes d'une fine couche de carbone conducteur électronique. Dans cette demande, les inventeurs ont mis à profit le fait d'utiliser un sel de fer à l'état d'oxydation II en présence d'un composé organique susceptible d'être pyrolysé, dans les conditions de la synthèse, sans toutefois que le résidu de carbone ne puisse être oxydé à cause du faible pouvoir oxydant du composé ferreux ou de l'atmosphère en équilibre avec ce dernier.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention proposée porte sur une nouvelle voie de synthèse simplifiée des composés Li_xMXO_4 à structure olivine obtenus par réduction d'un mélange dans lequel au moins une partie du métal de transition M se trouve dans un état d'oxydation supérieur à celui du composé final $LiMPO_4$. Un autre avantage surprenant de la présente invention est d'être également compatible avec la synthèse décrite dans CA 2,270,771, qui conduit à des performances optimisées. Dans ce cas, le composé organique, source de carbone, est ajouté au mélange des réactifs de départ contenant au moins une partie du métal de transition dans un état d'oxydation supérieur à celui du composé lithium $LiMPO_4$ et la synthèse simplifiée conduit directement au matériau recouvert de carbone. La simplification porte notamment sur la réduction du nombre des étapes et surtout du nombre des étapes où il faut contrôler l'atmosphère.

Les améliorations portent également sur la reproductibilité de la synthèse, sur le contrôle de la taille et de la distribution des particules, ainsi que sur la réduction du

nombre et du coût des réactifs de départ et bien entendu du matériau final. Cette synthèse, lorsque combinée à l'enseignement de CA 2,270,771, permet également de contrôler la teneur en carbone du matériau final.

Nous reportons ici, pour la première fois la synthèse d'un composé Li_xMXO_4 de type olivine, en l'occurrence $LiFePO_4$, réalisée par réduction d'un sel de fer III. Les sels de départ n'étant plus sensibles à l'oxydation, le processus de synthèse s'en trouve très simplifié. De plus l'utilisation possible de Fe_2O_3 comme source de fer réduit considérablement le coût de synthèse de $LiFePO_4$. Ce matériau aurait alors la préférence face à d'autres matériaux de cathode pour batterie au lithium, tels que les oxydes de cobalt ou de nickel dans le cas des accumulateurs de type lithium-ion, ou les oxydes de vanadium V_2O_5 ou analogues moins inoffensifs pour l'environnement.

$LiFePO_4$ peut être préparé à partir d'un sel de fer III, stable à l'air, par exemple $FePO_4.2H_2O$ ou Fe_2O_3 ou de toute autre source de fer III. La source de lithium étant par exemple Li_2CO_3 dans le premier cas, ou LiOH. LiH_2PO_4 ou Li_3PO_4 étant utilisé comme source conjointe de lithium et de phosphore dans le second cas. Les mélanges stœchiométriques ainsi que le précurseur de carbone sont traités à 700°C pendant 4 heures sous balayage d'un excès d'atmosphère réductrice de façon à réduire l'état d'oxydation du fer. Le choix de l'atmosphère et de la température de synthèse sont très importants afin de pouvoir réduire le fer III en fer II sans que l'atmosphère gazeuse ou le carbone présent ne puissent réduire le fer à l'état métallique. Cette dernière sera préférentiellement, mais de façon non-limitative, constituée par exemple d'hydrogène, d'ammoniac, d'un mélange gazeux capable de fournir de l'hydrogène dans les conditions de la synthèse, l'hydrogène pouvant être utilisé pur ou dilué dans un gaz inerte sec ou hydraté, d'oxyde de carbone, éventuellement mélangé avec de dioxyde de carbone et/d'un gaz neutre sec ou hydraté. La température maximale du traitement thermique est choisie de telle sorte que le carbone présent soit thermodynamiquement stable vis-à-vis du fer II et de préférence vis-à-vis de la phase gazeuse. Dans le cas du fer, la zone de température limite se situe entre 500 et 800°C, de préférence vers 700°C. Au-delà de ces températures, le carbone devient suffisamment réducteur pour réduire le fer II en fer métallique. Dans le cas des autres métaux de transition, toute personne du métier pourra utiliser les courbes d'Ellingham

pour adapter la température et la nature de l'atmosphère gazeuse de façon à obtenir un résultat équivalent.

Un aspect inattendu et surprenant de l'invention, qui en fait son avantage, est la relative inertie chimique du carbone déposé à la surface du matériau par rapport aux réactions permettant de réduire le degré d'oxydation du métal de transition, en particulier, du fer. Du point de vue thermodynamique, le carbone formé par décomposition de la substance organique pyrolysée a un pouvoir suffisamment réducteur pour s'oxyder en CO_2 ou CO et réduire, même sous atmosphère inerte, le Fer III en Fer II, ce qui aurait rendu le contrôle de la teneur du produit final en carbone difficile. Les inventeurs ont remarqué que la réaction de réduction était en quasi-totalité due à l'action de l'atmosphère gazeuse réductrice, dont la cinétique est plus rapide que celle due à l'action du carbone déposé en surface, malgré le contact intime entre les deux phases solides (carbone et matériau rédox). En employant une atmosphère réductrice, préférentiellement à base d'hydrogène, d'ammoniac ou d'oxyde de carbone, la réduction du fer par le carbone solide n'est pas favorisée cinétiquement, et le Fer III est réduit en Fer II principalement par réaction avec l'atmosphère réductrice. La teneur en carbone dans le produit final correspond donc pratiquement au rendement de décomposition de la substance organique, ce qui permet de contrôler ladite teneur.

EXEMPLES

Exemple 1: Synthèse de $LiFePO_4$ à partir du phosphate de fer

$LiFePO_4$ a été préparé par décomposition thermique de $FePO_4.2H_2O$ et Li_2CO_3 en présence d'hydrogène. Dans un premier temps, les quantités stœchiométriques des deux composés sont broyées ensemble dans l'isopropanol, puis chauffées progressivement à 700°C. Cette température est maintenue pendant 4 heures. L'échantillon est ensuite refroidi progressivement. Durant tout le traitement thermique et également lors de la descente en température, l'atmosphère réductrice est imposée par un balayage d'un mélange de 8% d'hydrogène dans de l'argon.

La structure de l'échantillon a été vérifiée par diffraction RX. Le matériau préparé a été testé dans des piles boutons du type CR 2032 en batteries lithium polymère à

80°C. Les cathodes ont été préparées en mélangeant ensemble la poudre du matériau actif avec du noir de carbone (Ketjenblack®) pour assurer l'échange électronique avec le collecteur de courant et du polyoxyde d'éthylène de masse 400 000 utilisé comme agent liant d'une part et conducteur ionique d'autre part. Les proportions en poids sont 51:7:42. De l'acétonitrile est ajouté au mélange pour dissoudre le polyoxyde d'éthylène. Le mélange homogénéisé est ensuite coulé sur un disque d'acier inoxydable de 1.7 cm^2. La cathode est séchée sous vide, puis transférée en boîte à gants sous atmosphère d'hélium (< 1ppm H_2O, O_2). Une feuille de lithium (27 µm) laminée sur un substrat de nickel a été utilisée comme anode. L'électrolyte polymère était composé de polyoxyde d'éthylène de masse 5000000 et de LiTFSI (sel de lithium de la bistrifluorométhanesulfonimide) dans les proportions oxygène des unités oxyéthylène/lithium de 20 : 1.

Les expériences électrochimiques ont été menées à 80°C, température à laquelle la conductivité ionique de l'électrolyte est suffisante (2×10^{-3} Scm^{-1}).

La figure 1 montre le premier cycle obtenu par voltammétrie lente (20 $mV.h^{-1}$) contrôlée par un cycleur de batterie de type Macpile® de l'échantillon préparé par la nouvelle voie de synthèse. Ce composé présente les pics d'oxydo-réduction caractéristiques de $LiFePO_4$. La capacité échangée lors du processus de réduction représente 74 % de la valeur théorique. Les cinétiques de réactions sont lentes et la décharge s'étend jusqu'à 3 Volts. Ces limitations de capacités et de cinétiques de réactions sont couramment observées pour des échantillons de $LiFePO_4$ non carbonés.

Exemple 2: Synthèse de $LiFePO_4$ carboné à partir du phosphate de fer.

$LiFePO_4$ carboné a été préparé par décomposition thermique de $FePO_4.2H_2O$ et Li_2CO_3 en présence d'hydrogène. Dans un premier temps, les quantités stœchiométriques des deux composés ainsi que la source de carbone (acétate de cellulose) en faible proportion (5% en poids par rapport au poids de $FePO_4$ $2H_2O$) sont broyées ensemble dans l'isopropanol. Le solvant est évaporé et le mélange soumis au traitement thermique décrit précédemment. Les particules de l'échantillon ainsi préparé présentent une conductivité électronique de surface et sont recouvertes d'une fine couche de carbone dont le poids représente 1.2% du poids total de

l'échantillon. Cette quantité correspond à 85% de la quantité théorique en considérant le rendement de décomposition de l'acétate de cellulose qui est de 24 %.

Le matériau préparé a été testé dans des piles boutons du type CR 2032 décrites dans l'exemple 1. Pour comparaison, nous reportons également quelques résultats obtenus pour un des meilleurs échantillon carboné synthétisé à partir de fer II (vivianite $Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$) et dont la synthèse a été décrite antérieurement[4].

La figure 2 présente le 5ème cycle obtenu par voltammétrie lente (20 $mV.h^{-1}$) contrôlée par un cycleur de batterie de type Macpile® avec l'échantillon issu de la synthèse classique (traits pointillés) d'une part et avec celui obtenu par réduction du fer III (traits pleins) d'autres parts. Les deux synthèses conduisent à des échantillons ayant le même comportement électrochimique sur le plan des potentiels d'oxydoréduction et des cinétiques électrochimiques.

La réversibilité de la capacité échangée a été étudiée pour la nouvelle synthèse proposée en mode galvanostatique entre 2.8 et 3.8 Volts pour deux vitesses de charge et décharge C/8 et C/2 (le courant imposé lors de la charge ou de la décharge correspond à 1/8 (respectivement 1/2) de la capacité théorique de la batterie). L'évolution des capacités échangées lors du processus de réduction est portée figure 3. Dans les deux cas, la capacité initiale est d'environ 80 % de la capacité théorique mais, après une dizaine de cycles, elle est supérieure à 95 % c'est-à-dire à 160 $mAh.g^{-1}$, et reste stable sur la durée de l'expérience. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec la synthèse classique.

Exemple 3

Dans cet exemple, $LiFePO_4$ carboné a été synthétisé en partant d'un phosphate de fer non commercial et obtenu par l'action de l'acide phosphorique sur le fer métallique. La poudre de fer (325 mesh) a été mélangée à la quantité stœchiométrique d'une solution aqueuse préparée à partir d'une solution commerciale d'acide phosphorique 85 %. Le mélange a été maintenu sous agitation une nuit à température ambiante. Un barbotage d'oxygène permet d'oxyder le fer II passant en solution en fer III. Après une nuit, la solution ne contient plus de fer métallique mais une poudre légèrement grise. Les

solutions de fer II étant très sensibles à l'oxydation, la majorité du fer se trouve à l'état d'oxydation III. Dans certains cas, après dissolution du fer métallique sous barbotage d'oxygène, une oxydation supplémentaire a été réalisée par le peroxyde d'hydrogène pour s'assurer que tout le fer est à l'état d'oxydation III. La poudre en solution est dans ce cas légèrement jaune.

La quantité de lithium stœchiométrique calculée à partir de la quantité de fer métallique initiale a été ajouté sous forme de carbonate de lithium, ainsi que la source de carbone, directement dans le mélange solution + poudre. Le broyage est réalisé dans ce milieu. Après évaporation de la solution aqueuse, les mélanges ont été soumis au traitement thermique décrit dans l'exemple 2.

Les produits obtenus sont conducteur électronique et leur comportement électrochimique correspond à $LiFePO_4$. Les performances de ces échantillons sont similaires à celles de l'échantillon décrit dans l'exemple 2.

Exemple 4

Dans cet exemple, $LiFePO_4$ carboné a été synthétisé en partant d'un phosphate de fer non commercial et obtenu par l'action de l'acide phosphorique sur l'oxyde de fer Fe_2O_3. La poudre de Fe_2O_3 (<5 microns) a été mélangée à la quantité stœchiométrique d'une solution aqueuse préparée à partir d'une solution commerciale d'acide phosphorique 85 %. Le mélange a été maintenu sous agitation une nuit au reflux. Après une nuit, le mélange contient une poudre rose pâle. Comme précédemment, la quantité requise de carbonate de lithium ainsi que de la source de carbone a été ajoutée directement à la solution contenant la poudre de phosphate de fer synthétisée. Après broyage, la solution aqueuse est évaporée. Le mélange est séché avant d'être soumis au traitement thermique décrit dans l'exemple 2. Le produit obtenu est conducteur électronique et son comportement électrochimique correspond à $LiFePO_4$. Les performances de cet échantillon sont similaires à celles de l'échantillon décrit dans l'exemple 2.

Exemple 5: Synthèse de $LiFePO_4$ carboné à partir de l'oxyde de fer Fe_2O_3

Une première synthèse non optimisée de $LiFePO_4$ carboné préparé par décomposition thermique de Fe_2O_3 et LiH_2PO_4 en présence d'hydrogène a été réalisée. Dans un

premier temps, les quantités stoechiométriques des deux composés ainsi que la source de carbone (sucre) sont broyés ensemble dans l'iso-propanol. Le solvant est évaporé et le mélange soumis au traitement thermique décrit précedemment. L'échantillon résultant possède une conductivité électronique de surface.

Les résultats électrochimiques obtenus pour les cellules décrites dans l'exemple 1 montrent que la décomposition thermique de Fe_2O_3 sous atmosphère réductrice conduit bien à $LiFePO_4$ (figure 4). En revanche, la synthèse n'est pas optimisée et l'échantillon préparé est moins performant que l'échantillon de l'exemple 2. La capacité réversible n'est que de 70% de la valeur théorique. Les cinétiques de réaction sont également moins rapides et les phénomènes de réductions s'étalent pratiquement jusqu'à 3V.

DANS LES DESSINS

Figure 1 :1er cycle obtenu par voltammétrie lente (v=20 mV.h^{-1}) à 80°C d'une batterie contenant $LiFePO_4$ non carboné synthétisé à partir de $FePO_4.2H_2O$

Figure 2 : 5ème cycle obtenu par voltammétrie lente (v=20 mV.h^{-1}) à 80°C d'une batterie contenant $LiFePO_4$ carboné synthétisé à partir de $FePO_4.2H_2O$ comparé à la synthèse classique conduisant également à un échantillon carboné.

Figure 3 : résultats de cyclages réalisés en mode galvanostatique à 80°C et à deux vitesses de charge et décharge pour des batteries contenant $LiFePO_4$ carboné synthétisé à partir de $FePO_4.2H_2O$.

Figure 4 :1er cycle obtenu par voltammétrie lente (v=20 mV.h^{-1}) à 80°C d'une batterie contenant $LiFePO_4$ carboné synthétisé à partir de Fe_2O_3

Références

[1] J. B. Goodenough, A. Padhi, K. S. Nanjundaswamy et C. Masquelier brevet US 5910382 (1999)

[2] A. S. Andersson, J. O. Thomas, B. Kalska, L. Häggström, Electrochem and Solid-State Letters, 3, 66 (2000)

[3] M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei and Y. Sakurai, Proc. 10th IMLB, Como, Italy, May (2000)

[4] N.Ravet, S. Besner, M. Simoneau, A. Vallée, M. Armand et J.-F. Magnan Demande de brevet Canadien n° 2 270 771 (1999)

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse des composés Li_xMXO_4, $0 < x < 2$ à structure olivine obtenus par réduction d'un mélange comprenant au moins : un composé source du métal de transition compris dans M' et choisi parmi les métaux de transition de la première ligne du tableau périodique dans lequel au moins une partie du dit métal de transition M se trouve dans un état d'oxydation supérieur à celui du composé final Li_xMXO_4, un composé source de lithium et un composé source de X (phospore, silicium, soufre), dans les proportions requises.

2. Procédé de synthèse selon la revendication 1 dans laquelle la réduction est obtenue par l'action d'une atmosphère réductrice choisie de façon à pouvoir réduire l'état d'oxydation du métal M à un niveau inférieur sans toutefois le réduire à l'état métallique M°.

3. Procédé de synthèse selon la revendication 2 dans laquelle l'atmosphère réductrice contient de l'hydrogène, de l'ammoniac ou un gaz capable de générer de l'hydrogène ou une substance dégageant de l'ammoniac dans les conditions de la synthèse, et utilisés purs ou en mélange ou dilués dans un gaz inerte sec ou hydraté, de l'oxyde de carbone CO éventuellement en mélange avec du dioxyde de carbone et/ou d'un gaz neutre, sec ou hydraté .

4. Procédé de synthèse selon les revendications précédentes dans laquelle une substance organique, source de carbone, est ajouté aux précurseurs de la réaction et conduit par pyrolyse a un matériau recouvert de carbone

5. Procédé de synthèse selon les revendications précédentes dans laquelle la température de la synthèse est comprise entre 200 et 800°C selon la nature du métal de transition, c'est-à-dire au-dessus d'une température minimum à laquelle l'atmosphère hydrogénée est capable de réduire le métal de transition à son état d'oxydation final dans le composé Li_xMXO_4 et en dessous d'une température où le carbone résultant de la pyrolyse de la substance organique n'est pas susceptible de réduire le métal de transition à l'état métallique ou de réduire l'anion $PO4^{-3}$.

6. Procédé de synthèse selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le composé synthétisé a la formule $LiFePO_4$.

7. Procédé de synthèse selon la revendication 6 où le composé source de fer est un phosphate de fer, un oxy- ou hydroxyphosphate de fer ou un oxyde de fer dans lesquels au moins une partie du fer est à l'état d'oxydation III.

8. Procédé de synthèse selon la revendication 6 où la source organique de carbone est ajoutée au mélange de départ et le traitement thermique est réalisé à entre 650 et 750°C, de préférence 700°C, sous balayage d'une atmosphère réductrice selon les revendications 2 et 3.

9. Procédé de synthèse selon la revendication 6 où le composé source de lithium est le dihydrogénophosphate de lithium, le carbonate de lithium, l'acétate de lithium, ou l'hydroxyde de lithium.

10. Procédé de synthèse selon la revendication 6 où le composé source de phosphore est un phosphate d'ammonium, de l'acide phosphorique, ou du pentoxyde de phosphore.

11. Procédé de synthèse selon la revendication 6 ou 8 où le composé source de carbone est un dérivé de la cellulose, de l'amidon, un sucre, un polymère carboné un dérivé d 'un aromatique polycyclique.

12. Procédé de synthèse selon la revendication selon 11 dans laquelle le taux de carbone après pyrolyse est compris entre 0.1 et 10% en masse par rapport au composé $LiMPO_4$.

13. Procédé de synthèse selon la revendication 11 ou 12 dans lequel le composé source de carbone est soluble dans le solvant de broyage de façon à distribuer le carbone de façon homogène avant pyrolyse.

14. Procédé de synthèse selon les revendications précédentes effectué en deux étapes : broyage intime sec ou dans un solvant des composés sources suivi d'un séchage, le cas échéant, puis d'un traitement thermique sous balayage d'une atmosphere réductrice controlée (selon les revendications 2 et 3) à une température comprise entre 200 et 800°C (selon les revendications 5 et 8).

15. Procédé de synthèse selon la revendication 12 où un des précurseur est synthétisé lors d'une étape précédente.

16. Procédé de synthèse selon la 2 où M est définit comme étant un métal de transition de la première ligne préférentiellement Fe, Co, Ni et Mn ou toute combinaison de ces éléments.

17. Cellule électrochimique caractérisée en ce qu'au moins une électrode comprend au moins un matériau synthétisé selon le procédé de la revendication 1.

18. Cellule électrochimique selon la revendication 17 caractérisée en ce qu'elle fonctionne comme batterie primaire ou secondaire, super capacité ou système de modulation de la lumière.

19. Cellule selon la revendication 17 fonctionnant comme une batterie primaire ou secondaire, caractérisée en ce que l'électrolyte est un polymère, solvatant ou non, optionnellement plastifié ou gélifié par un liquide polaire contenant en solution un ou plusieurs sels métalliques.

20. Cellule selon la revendication 17 fonctionnant comme une batterie primaire ou secondaire, caractérisée en ce que l'électrolyte est un liquide polaire immobilisé dans un séparateur microporeux.

21. Cellule selon les revendications 17 et 18 dans laquelle un des sels métalliques est un sel de lithium.

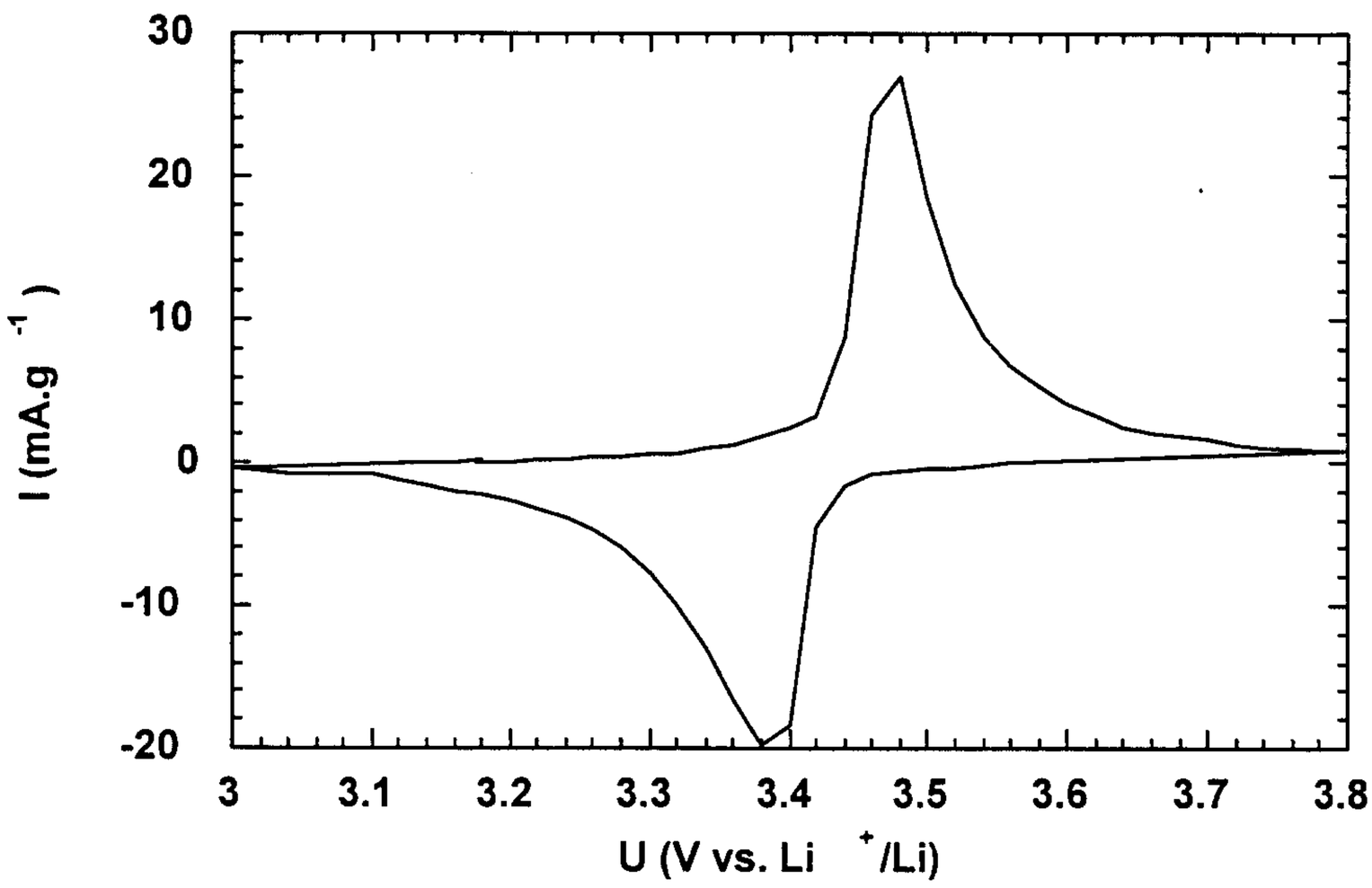


Figure1

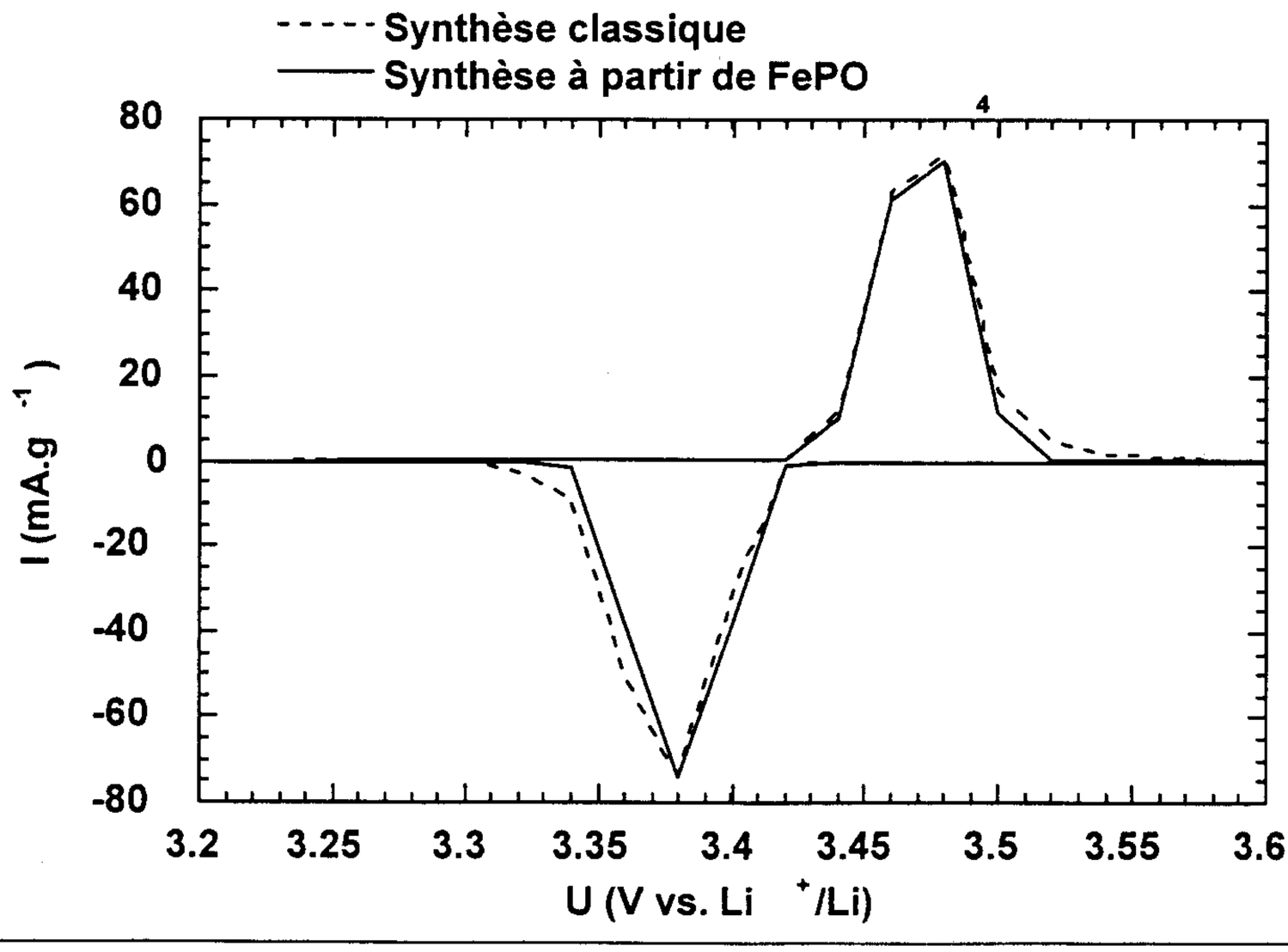


Figure 2

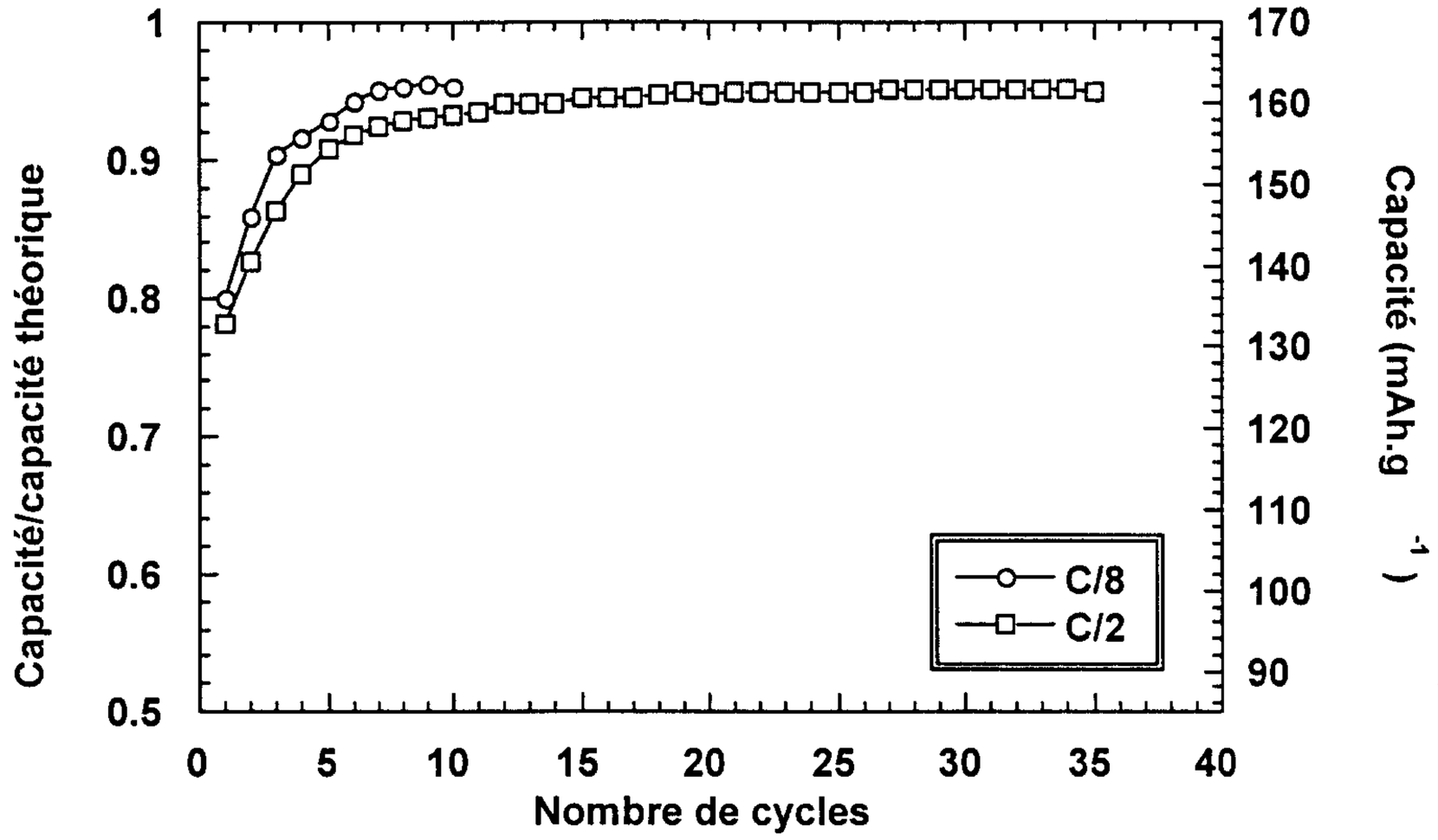


Figure 3

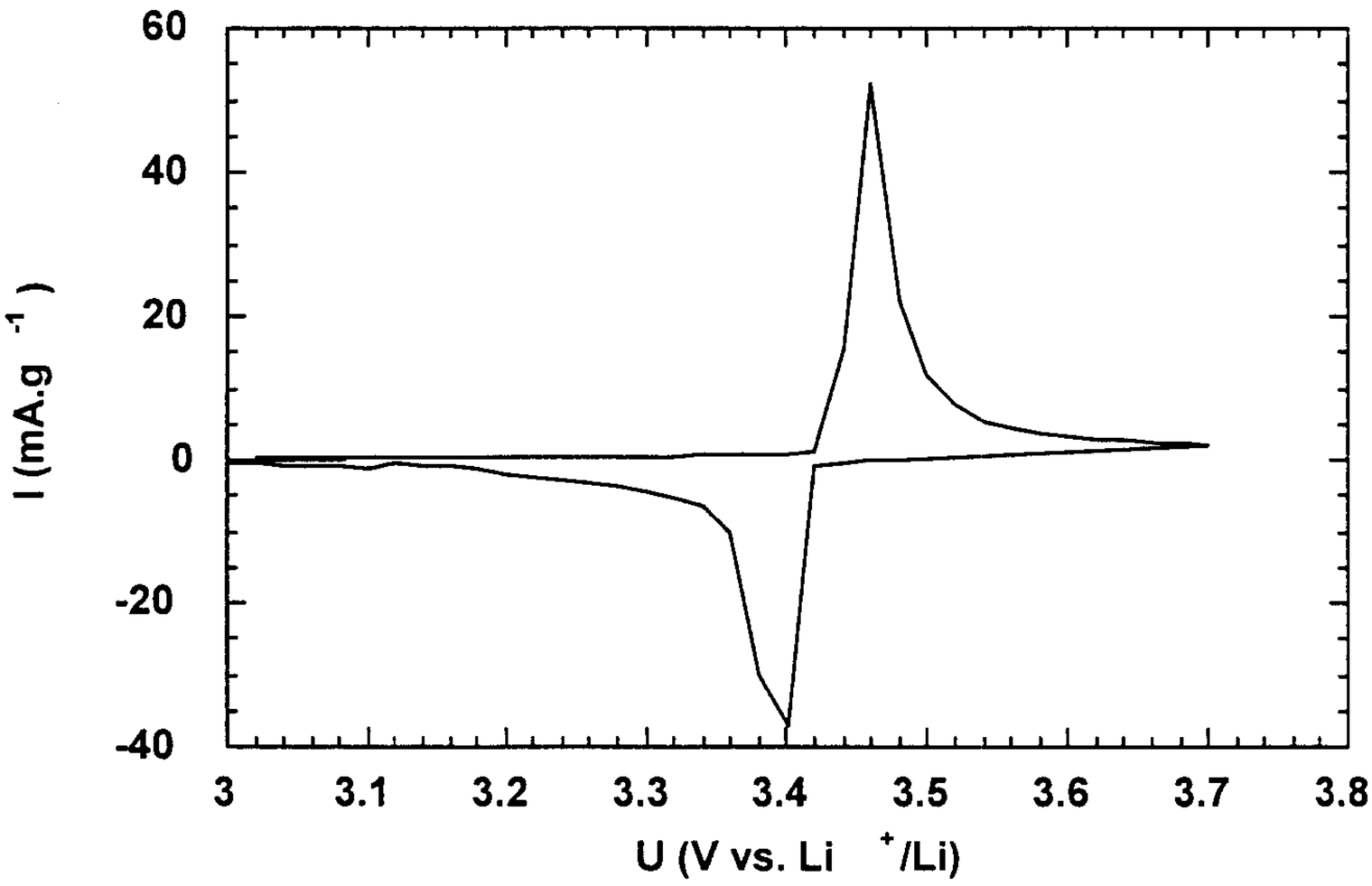


Figure 4