



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2009/10/07
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2010/04/15
(45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2017/01/17
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2011/04/05
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2009/051906
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2010/040950
(30) **Priorité/Priority:** 2008/10/09 (FR0805572)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. H01M 4/62** (2006.01),
H01M 4/13 (2010.01), **H01M 4/139** (2010.01),
H01M 4/485 (2010.01), **H01M 4/505** (2010.01),
H01M 4/525 (2010.01), **H01M 4/58** (2010.01),
H01M 4/131 (2010.01), **H01M 4/1391** (2010.01),
H01M 4/36 (2006.01), **H01M 4/40** (2006.01)

(72) **Inventeurs/Inventors:**
GAUBICHER, JOEL, FR;
GUYOMARD, DOMINIQUE, FR;
DESCHAMPS, MARC, FR;
LESTRIEZ, BERNARD, FR;
TANGUY, FRANCOIS, FR

(73) **Propriétaires/Owners:**

(54) **Titre : ELECTRODE COMPRENANT UN OXYDE COMPLEXE MODIFIE COMME MATIERE ACTIVE**
(54) **Title: ELECTRODE COMPRISING A MODIFIED COMPLEX OXIDE AS ACTIVE SUBSTANCE**

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention a pour objet une électrode comprenant un support conducteur électrique portant un matériau d'électrode, qui comprend une matière active constituée par des particules d'un oxyde complexe qui portent à leur surface des groupes organiques phosphores fixés par liaison covalente. L'oxyde complexe peut être LiV_3O_8 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiMPO_4 avec $\text{M} = \text{Fe}$, Mn ou Co , Li_2MSiO_4 avec $\text{M} = \text{Fe}$, Mn ou Co , LiFeBO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMn_2O_4 , $\text{LiN}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Al}_t\text{O}_2$ ($0 < y < 1$; $0 < z < 1$; $0 < t < 1$), V_2O_5 , MnO_2 , LiFePO_4F , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, et LiVPO_4F . L'électrode est utile notamment pour les batteries au lithium.



(73) **Propriétaires(suite)/Owners(continued):**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, FR;
BLUE SOLUTIONS, FR

(74) **Agent:** ROBIC

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

(10) Numéro de publication internationale

WO 2010/040950 A1(43) Date de la publication internationale
15 avril 2010 (15.04.2010)**PCT**

(51) Classification internationale des brevets :

H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/40* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2009/051906

(22) Date de dépôt international :

7 octobre 2009 (07.10.2009)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0805572 9 octobre 2008 (09.10.2008) 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) :

GAUBICHER, Joël [FR/FR]; 56, rue du Maine, F-44000 Nantes (FR). **GUYOMARD, Dominique** [FR/FR]; 3, rue de la Motte, F-44880 Sautron (FR). **DESCHAMPS, Marc** [FR/FR]; 14, allée Louis Feunten, F-29000 Quimper (FR). **LESTRIEZ, Bernard** [FR/FR]; 5, rue du Breil, F-31320 Vigoulet Auzil (FR). **TANGUY, François** [FR/FR]; 12, rue Hoche, F-29120 Pont l'Abbe (FR).

(74) Mandataires : **GOULARD, Sophie** et al.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, Le Centralis, 63 avenue du Général Leclerc, F-92340 Bourg-la-Reine (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : ELECTRODE COMPRISING A MODIFIED COMPLEX OXIDE AS ACTIVE SUBSTANCE

(54) Titre : ELECTRODE COMPRENANT UN OXYDE COMPLEXE MODIFIE COMME MATIERE ACTIVE

(57) Abstract : The subject of the invention is an electrode comprising an electrically conducting support carrying an electrode material, which comprises an active substance consisting of particles of a complex oxide which at their surface carry organic phosphorous groups fixed by covalent bonding. The complex oxide may be LiV_3O_8 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiMPO_4 with $\text{M} = \text{Fe}$, Mn or Co , Li_2MSiO_4 with $\text{M} = \text{Fe}$, Mn or Co , LiFeBO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Al}_t\text{O}_2$ ($0 < y < 1$; $0 < z < 1$; $0 < t < 1$), V_2O_5 , MnO_2 , LiFePO_4F , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, and LiVPO_4F . The electrode is useful in particular for lithium batteries.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une électrode comprenant un support conducteur électrique portant un matériau d'électrode, qui comprend une matière active constituée par des particules d'un oxyde complexe qui portent à leur surface des groupes organiques phosphores fixés par liaison covalente. L'oxyde complexe peut être LiV_3O_8 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiMPO_4 avec $\text{M} = \text{Fe}$, Mn ou Co , Li_2MSiO_4 avec $\text{M} = \text{Fe}$, Mn ou Co , LiFeBO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Al}_t\text{O}_2$ ($0 < y < 1$; $0 < z < 1$; $0 < t < 1$), V_2O_5 , MnO_2 , LiFePO_4F , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, et LiVPO_4F . L'électrode est utile notamment pour les batteries au lithium.

**WO 2010/040950 A1**

ELECTRODE COMPRENANT UN OXYDE COMPLEXE MODIFIE COMME MATIERE ACTIVE

La présente invention se rapporte à une électrode pour batterie au lithium comprenant des particules d'un oxyde complexe modifiées en surface, à un procédé
5 de fabrication de ladite électrode, ainsi qu'à une batterie au lithium comprenant ladite électrode.

Elle s'applique typiquement, mais non exclusivement, aux domaines des batteries lithium métal à électrolyte polymère sec ou gélifié, fonctionnant notamment à des températures de l'ordre de -20°C à 110°C , des batteries au lithium
10 métal à électrolyte liquide, et des batteries à ions lithium à électrolyte polymère sec, liquide ou gélifié.

Divers oxydes complexes, tels que par exemple LiV_3O_8 , LiFePO_4 ou LiMnO_2 , sont couramment utilisés comme matière active d'une électrode. Un oxyde de ce type porte en général des groupes OH à sa surface, lorsqu'il est
15 conservé dans des conditions normales, par exemple à l'air. On a constaté que, dans une batterie utilisant un tel oxyde complexe comme matière active d'une électrode, cet oxyde peut dans certains cas provoquer une dégradation de l'électrolyte de la batterie qui le contient, et ainsi en diminuer les performances. Cette dégradation a été attribuée à la présence des atomes d'oxygène des groupes -OH à la surface de
20 ces oxydes complexes [Cf. notamment "*The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into Li_xMO_y host material*" D. Aurbach, *et al.*, Journal of the Electrochemical Society, 147, (4) 1322-1331 (2000)].

Il a été proposé d'utiliser des matériaux d'enrobage afin de créer une barrière physique entre le matériau d'électrode et l'électrolyte pour protéger l'électrolyte et
25 ainsi éviter la décomposition dudit électrolyte par le matériau d'électrode. Dans le cas où la conductivité n'est pas mixte, c'est-à-dire lorsque la conductivité est soit ionique soit électronique, l'épaisseur de l'enrobage doit être limitée et le contrôle de l'épaisseur conduit à des protocoles de synthèse onéreux et compliqués à mettre en œuvre. Dans le cas où la conductivité est mixte, c'est-à-dire lorsque la
30 conductivité est ionique et électronique, il est essentiel que la barrière physique soit continue. Cette barrière peut être du type inorganique ou organique. Une barrière inorganique nécessite une étape supplémentaire de traitement thermique tandis qu'une barrière organique est onéreuse et délicate à mettre en œuvre.

Le but de la présente invention est de pallier les inconvénients des
35 techniques de l'art antérieur en proposant notamment une électrode pour une

batterie au lithium, simple et économique à fabriquer, qui limite la dégradation de l'électrolyte en contact avec l'électrode et présente une cyclabilité améliorée.

La présente invention a pour objet une électrode, notamment pour batterie au lithium, comprenant un support conducteur électrique portant un matériau d'électrode, caractérisée en ce que le matériau d'électrode comprend une matière active constituée par des particules d'un oxyde complexe qui portent à leur surface des groupes organiques phosphorés fixés par liaison covalente et en ce que lesdits des groupes organiques phosphorés ont un taux de couverture de la surface des particules de l'oxyde complexe variant de 40 à 60% environ.

Par taux de couverture, on entend le rapport entre la concentration surfacique estimée et celle correspondant au maximum théorique pour une monocouche compacte.

Il a été constaté que, de manière surprenante, lorsque la matière active du type oxyde complexe est modifiée par greffage d'une monocouche de groupes organiques phosphorés, et que le taux de couverture des groupes organiques phosphorés à la surface des particules de l'oxyde complexe est de l'ordre de 40 à 60%, la dégradation de l'électrolyte est supprimée, ou tout au moins très fortement diminuée, malgré la discontinuité de la couche et malgré la présence des atomes d'oxygène. Ainsi, contrairement à ce qu'enseigne l'art antérieur, le remplacement de l'hydrogène dans les groupes -OH à la surface des particules de l'oxyde complexe par des groupes organiques phosphorés, avec un tel taux de couverture, présente une influence bénéfique sur la durée de vie de l'électrolyte.

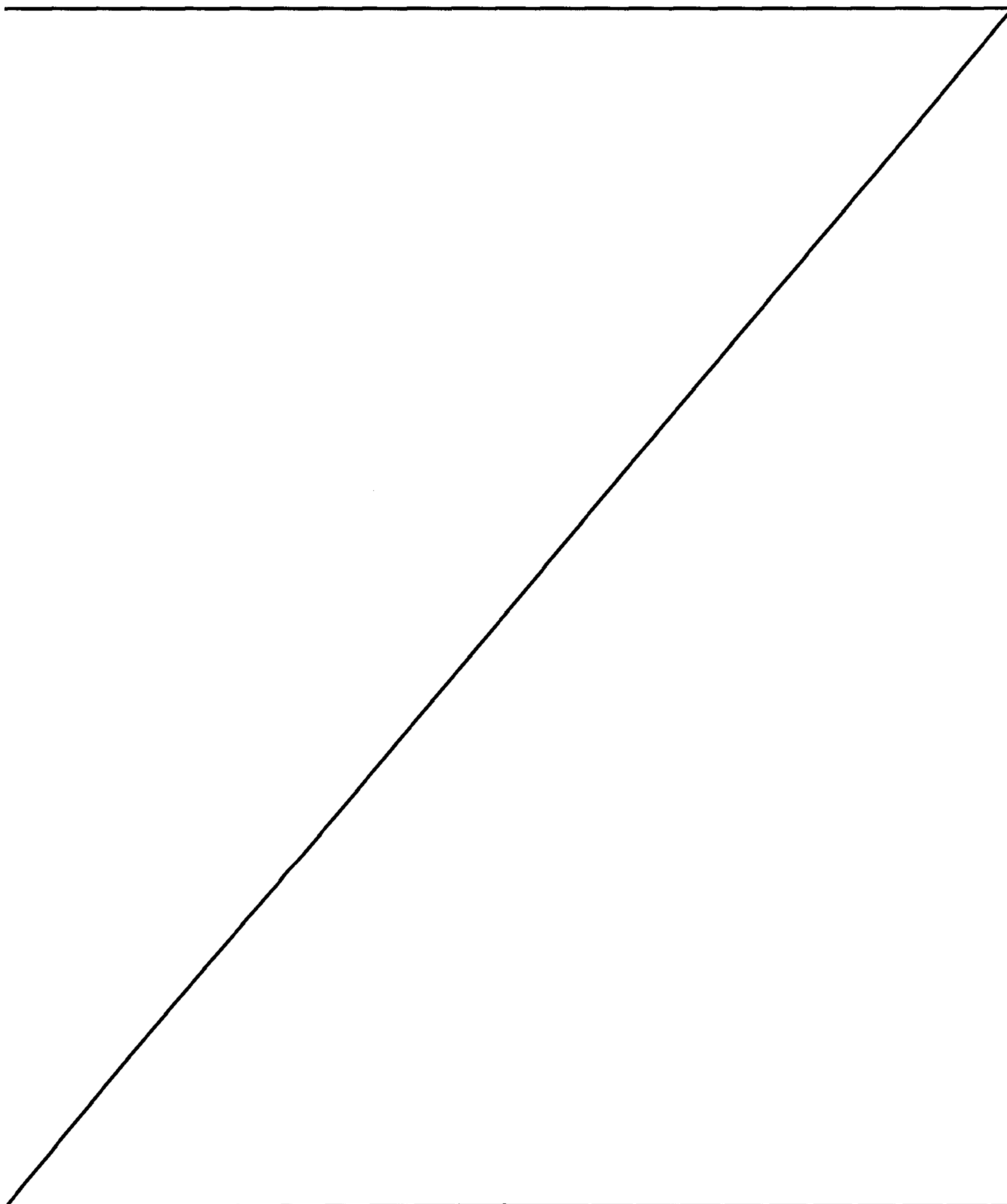
Dans un mode de réalisation particulier, le taux de couverture des groupes organiques phosphorés à la surface des particules de l'oxyde complexe est de l'ordre de 50%.

Les groupes organiques phosphorés peuvent être :

- des groupes fixés par greffage tridentate [par exemple RP ou $(RO)P$] ;
- des groupes fixés par greffage bidentate [par exemple $RP(OR)$, R_2P ou $(RO)_2P$] ;
- des groupes fixés par greffage monodentate [par exemple $P(OR)_3$, $RP(OR)_2$, et $R_2P(OR)$] ;

2a

dans lesquels les groupements R sont des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène, les groupes alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone et les groupes phényle, lesdits groupes portant éventuellement au moins un substituant



ayant une fonction capable de réagir par substitution, addition, condensation ou polymérisation.

On entend par oxyde complexe au sens de la présente invention, un oxyde de lithium et d'au moins un métal de transition. Les particules de l'oxyde complexe
5 peuvent être choisies par exemple parmi les particules de LiV_3O_8 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiMPO_4 avec $\text{M} = \text{Fe}$, Mn ou Co , Li_2MSiO_4 avec $\text{M} = \text{Fe}$, Mn ou Co , LiFeBO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Al}_t\text{O}_2$ ($0 < y < 1$; $0 < z < 1$; $0 < t < 1$), V_2O_5 , MnO_2 , LiFePO_4F , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, et LiVPO_4F .

Dans ce qui suit,

- 10 - "oxyde complexe non modifié" désigne un oxyde complexe portant des groupes OH à sa surface, c'est-à-dire l'oxyde complexe tel qu'il se trouve dans des conditions de conservation normales, en présence d'air et/ou d'humidité ;
- "oxyde complexe modifié" désigne le matériau obtenu après traitement par
15 un réactif phosphoré, c'est-à-dire un oxyde complexe portant à sa surface des groupes phosphorés tels que définis ci-dessus.

Le matériau d'électrode selon la présente invention peut en outre comprendre au moins un constituant choisi parmi un matériau conférant des propriétés de conduction ionique, un matériau conférant des propriétés de conduction
20 électronique, et éventuellement un matériau conférant des propriétés mécaniques.

Le matériau conférant des propriétés de conduction ionique peut être un sel de lithium choisi notamment parmi LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , LiSbF_6 , LiFSI ou LiTFSI , les bisperfluoroalkyl sulfonimides de lithium, et les bis- ou les trisperfluoro-sulfonylméthides de lithium.

25 Le matériau conférant des propriétés de conduction électronique peut être du carbone, de préférence choisi parmi les noirs de carbone tel que le composé Ensagri Super S[®] commercialisé par la société Chemetals, les fibres de carbone telles que des VGCF (« Vapor Grown Carbon Fibers »), et des nanotubes de carbone, ou un de leurs mélanges.

30 Le matériau conférant des propriétés mécaniques est de préférence un liant organique, notamment un liant électrochimiquement stable jusqu'à un potentiel de 4,9 V vs Li^+/Li^0 . Ce liant organique peut être un polymère non solvant en mélange avec au moins un composé polaire aprotique, ou un polymère solvant.

Dans un mode de réalisation préféré, le matériau d'électrode peut
35 comprendre :

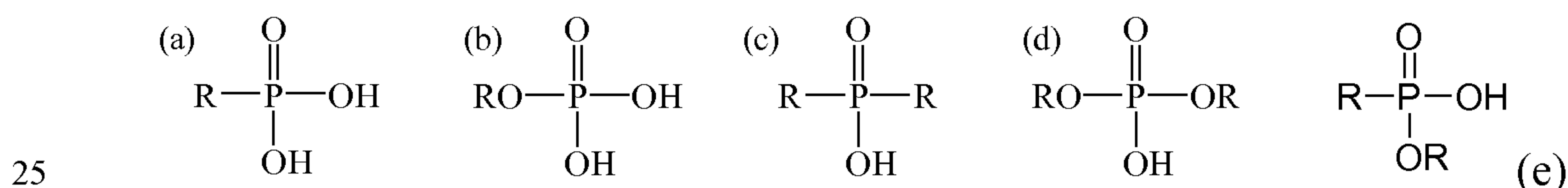
- de 50 à 90 % en poids de particules d'oxyde complexe modifié, de préférence 70 % en poids,
- de 10 à 30 % en poids de matériau conférant des propriétés de conduction électronique, de préférence 30 % en poids, et
- 5 - éventuellement, au plus 10 % en poids de matériau conférant des propriétés mécaniques.

Le support conducteur peut être un collecteur de courant qui est avantageusement en aluminium pour une électrode positive et en cuivre pour une électrode négative.

10 Un autre objet selon l'invention est un procédé de fabrication de l'électrode telle que décrite ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à préparer un oxyde complexe modifié par réaction d'un oxyde complexe avec un réactif phosphoré portant un groupe P=O, et à déposer l'oxyde complexe modifié obtenu sur un support conducteur électrique.

15 L'épaisseur de ladite monocouche est très faible, plus particulièrement de l'ordre de 1 nm, et s'ajuste au maximum de la longueur du/des chaîne(s) moléculaire(s) du réactif phosphoré choisi. Ainsi, l'électrode selon l'invention ne présente pas de problèmes relatifs au transfert de charges, c'est-à-dire relatifs à l'énergie et/ou à la cinétique de l'injection des électrons et des ions dans la
20 structure hôte.

Dans un mode de réalisation, le réactif phosphoré répond à la formule $R_{3-n}(RO)_nP=O$ dans laquelle n étant un nombre entier allant de 1 à 3 et les groupements R ont la signification donnée précédemment. On peut citer en particulier les composés répondant aux formules suivantes :

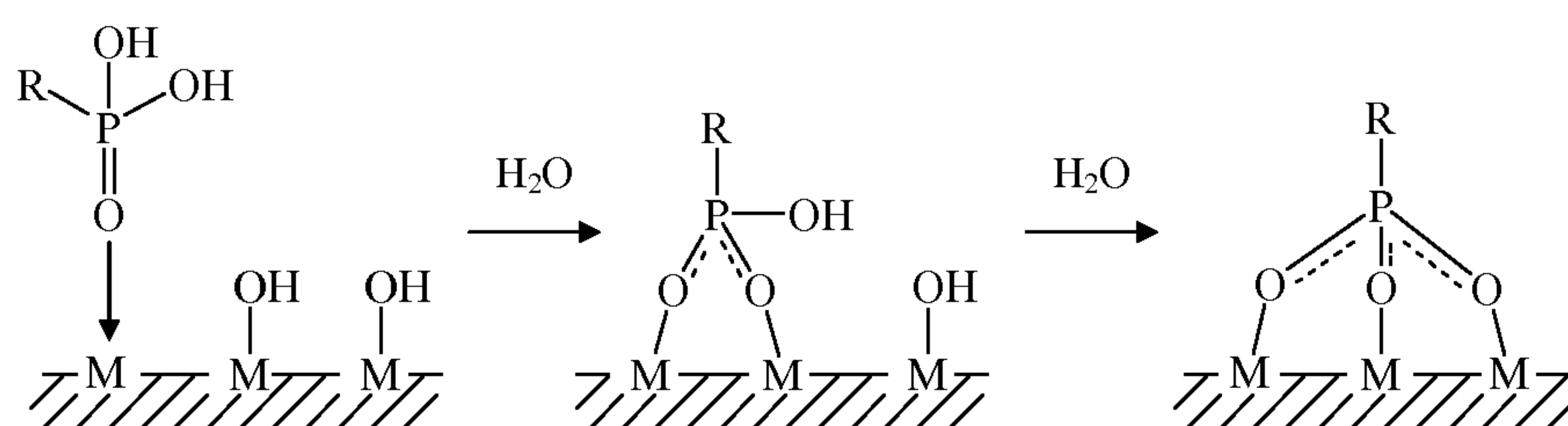


Le greffage résulte soit de la coordination entre l'atome d'oxygène d'un groupe P=O avec un atome de métal de l'oxyde complexe, soit de la condensation entre un groupe OH porté par un atome de métal de l'oxyde complexe et un groupe OH porté par le réactif phosphoré. Le schéma ci-dessous illustre un greffage
30 monodentate (réaction A), un greffage bidentate (réaction B) et un greffage tridentate (réaction C). Lors de l'énumération d'exemples de groupes phosphorés greffés sur l'oxyde complexe faite précédemment, on considère que l'atome d'oxygène fait partie de l'oxyde complexe.

Réaction A

Réaction B

Réaction C



Lorsque le greffage est réalisé par l'intermédiaire de groupes OR dans lesquels R est différent d'un hydrogène, la molécule partante est ROH.

5 A titre d'exemple, on peut citer comme réactif phosphoré l'acide phénylphosphonique (PPO), le monophosphate de butyle et le monophosphate d'isopropyle.

La concentration en réactif phosphoré de la solution est choisie en fonction de la surface spécifique de l'oxyde complexe non modifié (mesurée par la méthode
10 BET) et la surface approximée de la molécule phosphorée, déterminée par des considérations géométriques. La surface approximée d'un groupement phosphoré peut être estimée selon la méthode décrite dans G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino and R. Vivani, Adv. Mater., 1996, 8, 291. Selon cette méthode, la surface libre (SL) entre chaque atome de P dans un phosphate de zirconium est de
15 l'ordre de $24 \text{ \AA}^2$. En conséquence tout groupement R qui est fixé sur l'atome P perpendiculairement à la surface et dont la surface de giration est inférieure $24 \text{ \AA}^2$ ne doit pas, *a priori*, modifier la surface libre (SL). Or, dans le cas de l'acide phénylphosphonique (PPO), la surface géométrique basée sur les rayons de van der Waals des atomes C et H est de l'ordre de $18 \text{ \AA}^2$. La surface approximée reste donc
20 $24 \text{ \AA}^2$.

Il est préférable que la quantité de réactif phosphoré par rapport à la quantité correspondant au greffage d'une monocouche soit de 1 à 5, et de préférence de 1 à 2.

Pour un rapport donné, le taux de couverture dépend de la durée pendant
25 laquelle le réactif phosphoré est en contact avec l'oxyde complexe. Cette durée est généralement comprise entre 10 minutes et 5 jours. Après 10 minutes, on atteint environ 40 % de couverture, après 24h, de 50 % à 60 % environ et en 1 minute, on estime le taux de couverture à 20 % environ. L'étape de préparation de l'oxyde complexe modifié est de préférence effectuée pendant une durée de 24 heures
30 environ.

Dans un mode de réalisation particulier, on prépare une solution de réactif phosphoré dans un solvant polaire ou non polaire dans lequel l'oxyde complexe est

stable, par exemple l'eau ou l'isopropanol, on disperse des particules d'oxyde complexe non modifié dans ladite solution, et on laisse sous agitation, puis on sépare le solide du liquide, et enfin on rince le solide avec le solvant pur.

Un autre objet selon l'invention est une batterie au lithium comprenant une
5 électrode positive et une électrode négative séparées par un électrolyte comprenant un sel de lithium en solution dans un solvant, dont le fonctionnement est assuré par la circulation réversible d'ions lithium entre lesdites électrodes, caractérisée en ce qu'au moins l'une des électrodes est une électrode telle que définie selon la présente invention. De préférence, l'électrode définie selon la présente invention
10 est l'électrode positive.

Une batterie au lithium peut être une batterie dite "batterie au lithium métallique" dont l'électrode négative est constituée par du lithium métallique ou par un alliage de lithium choisi par exemple parmi les alliages β -LiAl, γ -LiAl, Li-Pb, Li-Cd-Pb, Li-Sn, Li-Sn-Cd, et Li-Sn, et l'électrode selon l'invention forme
15 l'électrode positive. Une batterie au lithium peut être une batterie dite "rocking chair" ou "lithium ions" dont l'électrode positive est une électrode selon l'invention et l'électrode négative comprend un liant organique et un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions lithium à bas potentiel redox.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à
20 la lumière des exemples qui vont suivre, lesdits exemples étant donnés à titre illustratif et nullement limitatif.

La figure 1 représente la quantité de réactif phosphoré par nm^2 d'oxyde complexe en fonction du temps de réaction entre le réactif phosphoré et les particules de l'oxyde complexe conformément à l'invention.

25 La figure 2 représente la courbe obtenue par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) de particules d'un oxyde complexe modifiées en surface, selon l'invention.

La figure 3 représente les courbes obtenues par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) des particules de la figure 2.

30 La figure 4 représente les spectres infrarouges de différents composés dont le spectre infrarouge des particules de la figure 2.

La figure 5 représente l'évolution de la cyclabilité en fonction de la capacité massique et de l'énergie massique pour une électrode conforme à l'art antérieur comparativement à une électrode conforme à l'invention.

La figure 6 représente l'évolution de la cyclabilité en fonction de la capacité massique et de l'énergie massique pour des électrodes fabriquées à partir de particules de LiV_3O_8 présentant différents taux de couvertures en groupements PPO (0 %, 41 %, 47 %, 51 %, 61 % et 79 %) ;

5 La figure 7 annexée représente la cyclabilité des électrodes testées sur la figure 6 (exprimée en % de perte / cycle ; axe vertical de gauche, courbe avec les ronds vides) en fonction du taux de couverture (1/%), ainsi que la capacité des électrodes (exprimée en mAh/g ; axe vertical de droite, courbe avec les ronds pleins) en fonction également du taux de couverture (1/%).

10 La figure 8 représente les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface d'une électrode conforme à l'art antérieur (figure 8a) et conforme à l'invention (figure 8b).

Exemple 1

Préparation de particules d'un oxyde complexe modifiées en surface

15 On a utilisé un oxyde $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ dans lequel $0,1 \leq x \leq 0,25$, noté LiV_3O_8 dans la suite de la description.

0,75 g de particules de LiV_3O_8 dont la surface spécifique est de $38 \text{ m}^2/\text{g}$ ont été mis en suspension dans 20 mL d'une solution à 10 mmol.l^{-1} d'acide phénylphosphonique (PPO) dans l'isopropanol.

20 La suspension ainsi formée a été agitée sur un banc d'agitation magnétique pendant 24 h puis récupérée, lavée avec le solvant et séchée. On a obtenu des particules d'oxyde complexe modifiées en surface, notées $\text{LiV}_3\text{O}_8\text{-PPO}$.

Les particules d'oxyde complexe modifiées en surface ont ensuite été lavées à l'isopropanol, soumises aux ultrasons pendant 5 min et centrifugées à 12000
25 tr/min pendant 10 minutes. Ce protocole a été répété trois fois. On a ainsi obtenu $\text{LiV}_3\text{O}_8\text{-PPO}$, avec un taux de couverture de l'ordre de 50%. Le lavage a permis de supprimer les espèces fixées par physisorption (pour lesquelles $(\Delta H < 20 \text{ kJ/mol})$, de sorte que tous les groupes phosphorés restants sont fixés par chimisorption ($50 < \Delta H < 800 \text{ kJ/mol}$).

30 Le taux de couverture est typiquement déterminé par le rapport de la surface BET de l'oxyde complexe modifié par la surface d'une molécule de PPO qui est d'environ $24 \text{ \AA}^2$. En effet d'après les résultats des analyses élémentaires donnant les pourcentages massiques de P d'une part, et connaissant la surface spécifique de l'oxyde complexe non modifié et la surface d'une molécule d'autre part, il est facile
35 de déterminer le nombre de molécules phosphorées par unité de surface. Le produit

obtenu a été caractérisé par analyse élémentaire, par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX), par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), par infrarouge (IR), et par diffraction des RX.

Analyse élémentaire :

5 L'analyse élémentaire, effectuée sur le produit final obtenu après 24 h de réaction, ainsi que sur des produits intermédiaires, permet de déterminer le taux de couverture. L'évolution du taux de couverture en fonction du temps est représenté sur la figure 1, et il montre qu'après 10 minutes le taux de couverture est de 2,1 molécules / nm². La réaction est donc très rapide. L'accroissement du temps de
10 réaction permet d'augmenter le taux de couverture jusqu'à 3,4 molécules / nm².

DRX

Les résultats de l'analyse par diffraction des RX montrent que les particules de l'oxyde complexe modifiées en surface LiV₃O₈-PPO ne sont pas altérées par le processus de greffage. En effet aucune nouvelle phase n'est détectée et la métrique
15 de l'oxyde complexe modifié est similaire à celle de l'oxyde complexe non modifié.

EDX

La caractérisation par EDX a été effectuée à l'aide d'un microscope GEOL 6400. La Figure 2 concerne l'oxyde LiV₃O₈ greffé en surface avec PPO, obtenu
20 après 24 heures de réaction. Elle montre la présence de phosphore à la surface des particules de l'oxyde complexe, dont la seule source possible est l'acide phénylphosphonique (PPO). Le pourcentage atomique du phosphore est de l'ordre de 1 %.

Analyses XPS

25 La caractérisation par XPS a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de type Kratos Ultra Axis, sur le produit obtenu après 24 h de réaction.

La figure 3 représente les spectres XPS des électrons de cœur du phosphore P 2p. On y voit la présence d'un doublet P 2p 3/2 – P 2p 1/2, situé à 132,6 - 133,4 eV. Ces énergies de liaisons sont caractéristiques d'un phosphore lié
30 à plusieurs atomes d'oxygène et peuvent ainsi être attribuées à des groupements de type phosphonate présents en surface des particules de LiV₃O₈.

Analyses IR

Les spectres infrarouges de l'acide phénylphosphonique (PPO) (a), de LiV₃O₈ (b) et de LiV₃O₈-PPO (c) sont représentés sur la figure 4. Les bandes de

vibrations caractéristiques de l'acide phénylphosphonique (PPO) sont reportées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Vibrations du benzène monosubstitué	ν (=C-H)	3056 cm^{-1} à 3076 cm^{-1}
	ν (C=C)	1591 cm^{-1} ou 1487 cm^{-1}
	δ (=CH)	752 cm^{-1} ou 693 cm^{-1} ,
Vibration de la liaison P-C	ν (P-C)	1439 cm^{-1} ou 1140 cm^{-1}
Vibration P=O	ν (P=O)	1250 cm^{-1} à 1200 cm^{-1}
Vibration P-OH	ν (P-O)	1200 cm^{-1} à 900 cm^{-1}
	ν (O-H)	2700 cm^{-1} à 2560 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} à 2100 cm^{-1}

L'acide phénylphosphonique (PPO) présente des vibrations obtenues par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR pour *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*) qui sont caractéristiques des liaisons P-C, P=O et P-OH.

Sur la courbe c) correspondant à l'oxyde complexe modifié, la bande correspondant à la liaison P-C est visible à 1140 cm^{-1} et celle de la liaison phosphoryle P=O, généralement visible à 1220 cm^{-1} , a disparu ce qui permet d'affirmer qu'il y a une forte interaction entre l'oxyde complexe LiV_3O_8 et l'acide phénylphosphonique (PPO). Les liaisons "P-O-oxyde complexe" sont caractérisées par les deux vibrations à 1107 cm^{-1} et 1053 cm^{-1} .

Ces résultats confirment que les molécules de PPO sont greffées à la surface des particules de LiV_3O_8 .

Exemple 2

Procédé de fabrication d'une électrode

On a utilisé des particules préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1 comme matière active pour la fabrication d'une électrode.

Le matériau d'électrode a été préparé en mélangeant 30 % en poids de carbone et 70 % en poids des particules de l'oxyde complexe modifiées en surface LiV_3O_8 -PPO obtenues selon le procédé de l'exemple 1.

Le matériau ainsi obtenu a ensuite été déposé sur une feuille d'aluminium destinée à former le collecteur de courant.

A titre comparatif, on a préparé une électrode selon le même procédé, en utilisant des particules de l'oxyde complexe LiV_3O_8 non modifiées.

Les propriétés électrochimiques des électrodes ainsi formées ont été vérifiées par des tests réalisés dans les conditions standards à température ambiante, dans une cellule Swagelok[®] commercialisée par la société Swagelok, dans laquelle l'électrode à tester fonctionne comme électrode positive, l'électrolyte est une solution 1M de LiFP_6 dans un mélange carbonate d'éthylène (EC) / carbonate de diméthyle (DMC) 1/1, et l'électrode négative est une électrode de lithium métal.

La décharge et la charge ont été effectuées entre 3,7 V et 2 V vs. Li^+/Li^0 avec un courant 1 Li/2,5 h (correspondant à l'insertion d'une mole d'ions Li par mole de LiV_3O_8 en 2,5 heures) et 1 Li/5 h respectivement.

Influence du greffage sur les propriétés électrochimiques

L'influence du greffage sur les propriétés électrochimiques d'une électrode positive a été mesurée à l'aide d'un galvanostat potentiostat de type Mac-Pile (Biologic SA, Claix, France).

Sur la figure 5, les courbes d'énergie massique en fonction du nombre de cycles représentent la quantité d'énergie (produit de la capacité massique par le potentiel moyen de la batterie) par gramme d'oxyde complexe.

Les courbes de capacité massique en fonction du nombre de cycles représentent la quantité de charge stockée par gramme d'oxyde complexe.

La courbe de capacité en réduction correspondant à l'électrode selon l'invention décroît de façon bien moins importante après 70 cycles que la courbe de capacité en réduction correspondant à l'électrode contenant des particules de l'oxyde complexe LiV_3O_8 non modifiées après seulement 50 cycles. On peut également noter que l'électrode selon l'invention présente, quel que soit le nombre de cycles, une énergie supérieure à celle de l'électrode de référence. Ces résultats confirment que l'utilisation d'un oxyde complexe modifié selon la présente invention améliore la cyclabilité de l'électrode positive.

Influence du taux de couverture sur les propriétés électrochimique

Des particules de LiV_3O_8 présentant des taux de couverture allant de 41 % à 79 %, ont été préparées selon le protocole détaillé ci-dessus à l'exemple 1, en faisant simplement varier le temps d'immersion des particules dans la solution à 10 mmol.l^{-1} d'acide phénylphosphonique (PPO) dans l'isopropanol.

Les taux de couverture ainsi obtenus en fonction du temps d'immersion dans la solution de PPO sont précisés dans le tableau 2 ci-après :

TABLEAU 2

Particules	Temps d'immersion	Taux de couverture
P1	5 min	41 %
P2	10 min	50 %
P3	60 min	48 %
P4	24 heures	61 %
P5	96 heures	79 %
P0	-	0 %

Les particules P0 sont des particules de LiV_3O_8 n'ayant pas été immergées dans la solution de PPO, c'est-à-dire ne comportant aucun groupement PPO en surface.

On a utilisé des particules de LiV_3O_8 préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1 et présentant des taux de couverture allant de 41 % à 79 %, comme matière active pour la fabrication de différentes électrodes.

Ces différentes particules ont ensuite été utilisées pour fabriquer des électrodes selon le procédé décrit ci-dessus dans cet exemple (Électrodes E1, E2, E3, E4, E5 et E0 respectivement) dont les propriétés électrochimiques ont ensuite été vérifiées à l'aide d'un galvanostat potentiostat de type Mac-Pile comme décrit précédemment.

La figure 6 annexée présente les courbes de capacité massique en fonction du nombre de cycles et représentent la quantité de charge stockée par gramme d'oxyde complexe.

La figure 7 annexée représente la cyclabilité des électrodes (exprimée en % de perte / cycle ; axe vertical de gauche, courbe avec les ronds vides) en fonction du taux de couverture (%), ainsi que la capacité des électrodes (exprimée en mAh/g ; axe vertical de droite, courbe avec les ronds pleins) en fonction également du taux de couverture (%).

Ces résultats indiquent qu'un taux de couverture compris entre environ 40 % et 60 % est optimal en considérant les aspects cyclabilité et capacité.

Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'électrode

Les images de la figure 8 montrent des clichés pris par MEB à l'aide d'un microscope GEOL 6400 avec un grossissement de 30000 de la surface de l'électrode à base des particules de LiV_3O_8 non modifié, après 50 cycles (cliché de gauche), et de la surface d'une électrode à base de particules de LiV_3O_8 -PPO, après 70 cycles (cliché de droite).

Ces images montrent que l'électrode d'oxyde non modifié présente une couche en surface après 50 cycles, ladite couche résultant de la décomposition de l'électrolyte. Au contraire, l'électrode à base des particules de LiV_3O_8 -PPO conforme à l'invention ne présente pas de couche en surface, même après 70 cycles. Ces résultats confirment que le greffage de PPO à la surface des particules de LiV_3O_8 empêche la dégradation de l'électrolyte.

REVENDICATIONS

1. Electrode comprenant un support conducteur électrique portant un matériau d'électrode, caractérisée en ce que le matériau d'électrode comprend une matière active constituée par des particules d'un oxyde complexe qui portent à leur surface des groupes organiques phosphorés fixés par liaison covalente, et en ce que lesdits groupes organiques phosphorés ont un taux de couverture de la surface des particules de l'oxyde complexe variant de 40 à 60 %.
2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le taux de couverture des groupes organiques phosphorés à la surface des particules de l'oxyde complexe est de 50 %.
3. Electrode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les groupes organiques phosphorés sont fixés par greffage tridentate, par greffage bidentate ou par greffage monodentate.
4. Electrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les groupes organiques phosphorés sont choisis dans le groupe constitué par RP , $(RO)P$, $RP(OR)$, R_2P , $(RO)_2P$, $RP(OR)_2$, $(RO)_3P$ et $R_2P(OR)$ dans lesquels les groupements R sont des groupements, identiques ou différents, choisis dans le groupe constitué par l'hydrogène, les groupes alkyles ayant de 1 à 10 atomes de carbone et le groupe phényle, lesdits groupes alkyles et phényle étant non-substitués ou portant au moins un substituant ayant une fonction capable de réagir par substitution, addition, condensation ou polymérisation.
5. Electrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les particules de l'oxyde complexe sont choisies dans le groupe constitué par les particules de LiV_3O_8 , $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, $LiMPO_4$ avec M choisi dans le groupe constitué par Fe , Mn et Co , Li_2MSiO_4 avec M choisi dans le group constitué par Fe , Mn et Co , $LiFeBO_3$, $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{1-y-z}Mn_yCo_zAl_tO_2$ ($0 < y < 1$; $0 < z < 1$; $0 < t < 1$), V_2O_5 , MnO_2 , $LiFePO_4F$, $Li_3V_2(PO_4)_3$, et $LiVPO_4F$.
6. Electrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la matière active comprend en outre au moins un constituant choisi dans le groupe constitué par un matériau de conduction ionique, un matériau de conduction électronique, et un liant organique.

7. Electrode selon la revendication 6, caractérisée en ce que le matériau de conduction ionique est un sel de lithium.
8. Electrode selon la revendication 6, caractérisée en ce que le matériau de conduction électronique est du carbone.
9. Electrode selon la revendication 6, caractérisée en ce que le matériau d'électrode comprend de 50 à 90 % en poids desdites particules de l'oxyde complexe modifié, et de 10 à 30 % en poids dudit matériau de conduction électronique.
10. Electrode selon la revendication 6, caractérisée en ce que le matériau d'électrode comprend de 50 à 90 % en poids desdites particules de l'oxyde complexe modifié, de 10 à 30 % en poids dudit matériau de conduction électronique, et au plus 10 % en poids du matériau conférant des propriétés mécaniques.
11. Electrode selon la revendication 9, caractérisée en ce que le matériau d'électrode comprend 70 % en poids desdites particules de l'oxyde complexe modifié et 30 % en poids dudit matériau de conduction électronique.
12. Electrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le support collecteur est un collecteur de courant en aluminium pour une électrode positive, et en cuivre pour une électrode négative.
13. Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à préparer un oxyde complexe modifié par réaction d'un oxyde complexe avec un réactif phosphoré portant un groupe $P=O$, et à déposer l'oxyde complexe modifié obtenu sur un support conducteur électrique.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le réactif phosphoré répond à la formule $R_{3-n}(RO)_nP=O$ dans laquelle n est un nombre entier allant de 1 à 3, les groupements R étant des groupements, identiques ou différents, choisis dans le groupe constitué par l'hydrogène, les groupes alkyles ayant de 1 à 10 atomes de carbone et le groupe phényle, lesdits groupes alkyles et phényle étant non-substitué ou portant au moins un substituant ayant une fonction capable de réagir par substitution, addition, condensation ou polymérisation.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, caractérisé en ce que le réactif phosphoré est l'acide phénylphosphonique (PPO).

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que l'étape consistant à préparer l'oxyde complexe modifié est effectuée pendant une durée de 24 heures.

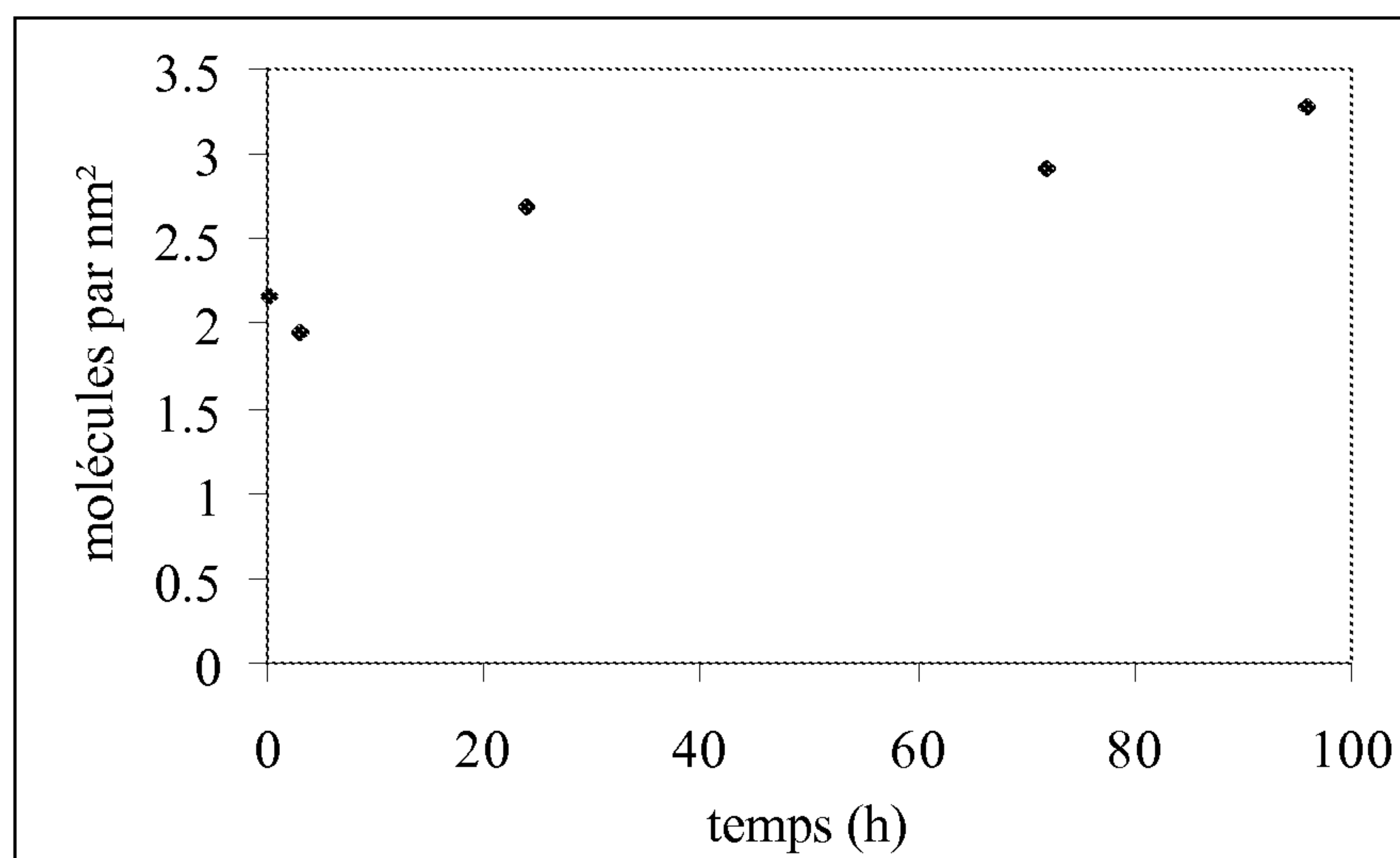
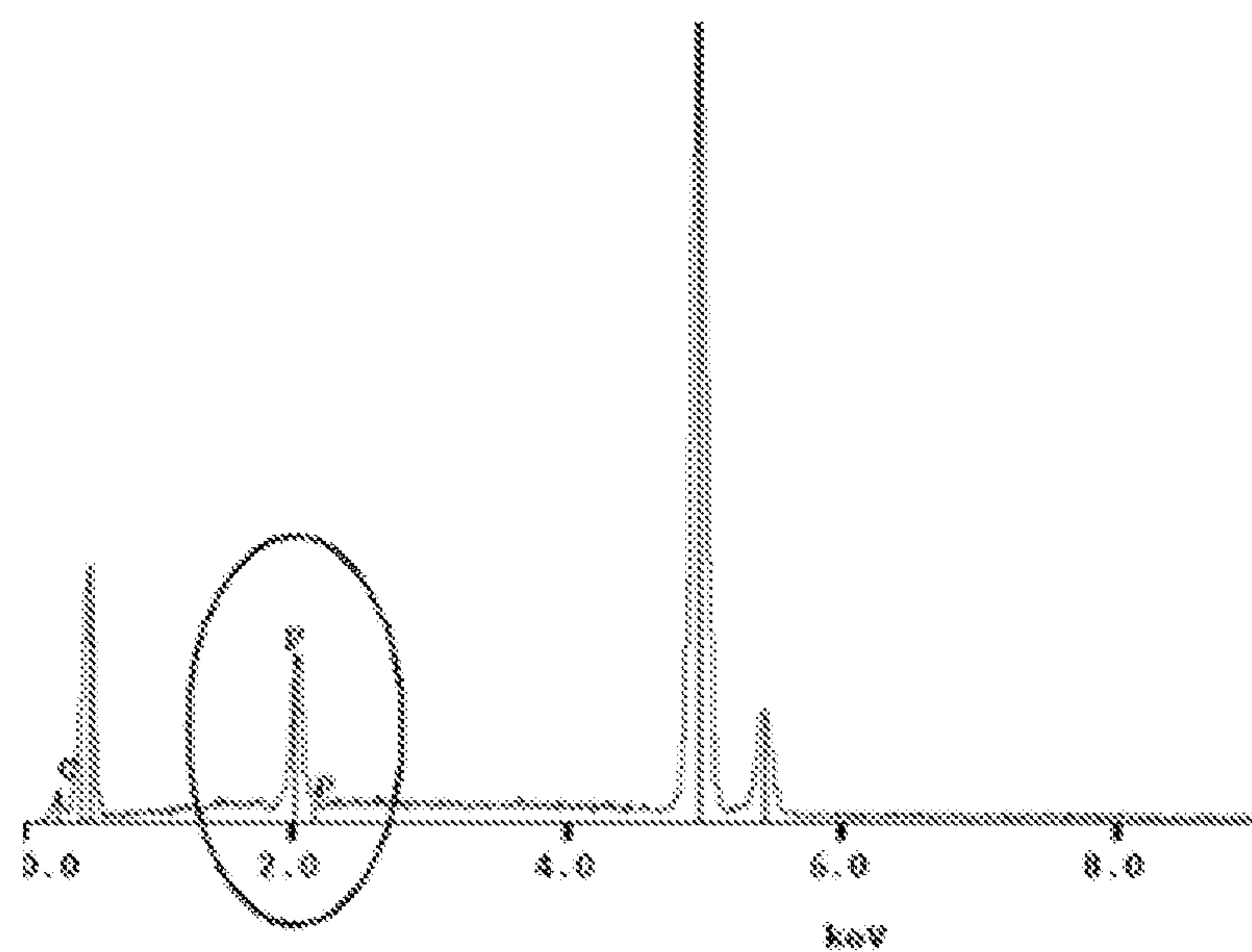
17. Batterie au lithium comprenant une électrode positive et une électrode négative séparées par un électrolyte comprenant un sel de lithium en solution dans un solvant, dont le fonctionnement est assuré par la circulation réversible d'ions lithium entre lesdites électrodes, caractérisée en ce qu'au moins l'une des électrodes est une électrode comprenant un support conducteur électrique portant un matériau d'électrode comprenant une matière active constituée par des particules d'un oxyde complexe qui portent à leur surface des groupes organiques phosphorés fixés par liaison covalente, lesdits groupes organiques phosphorés ayant un taux de couverture de la surface des particules de l'oxyde complexe variant de 40 à 60%.

18. Batterie selon la revendication 17, caractérisée en ce que ladite électrode est l'électrode positive.

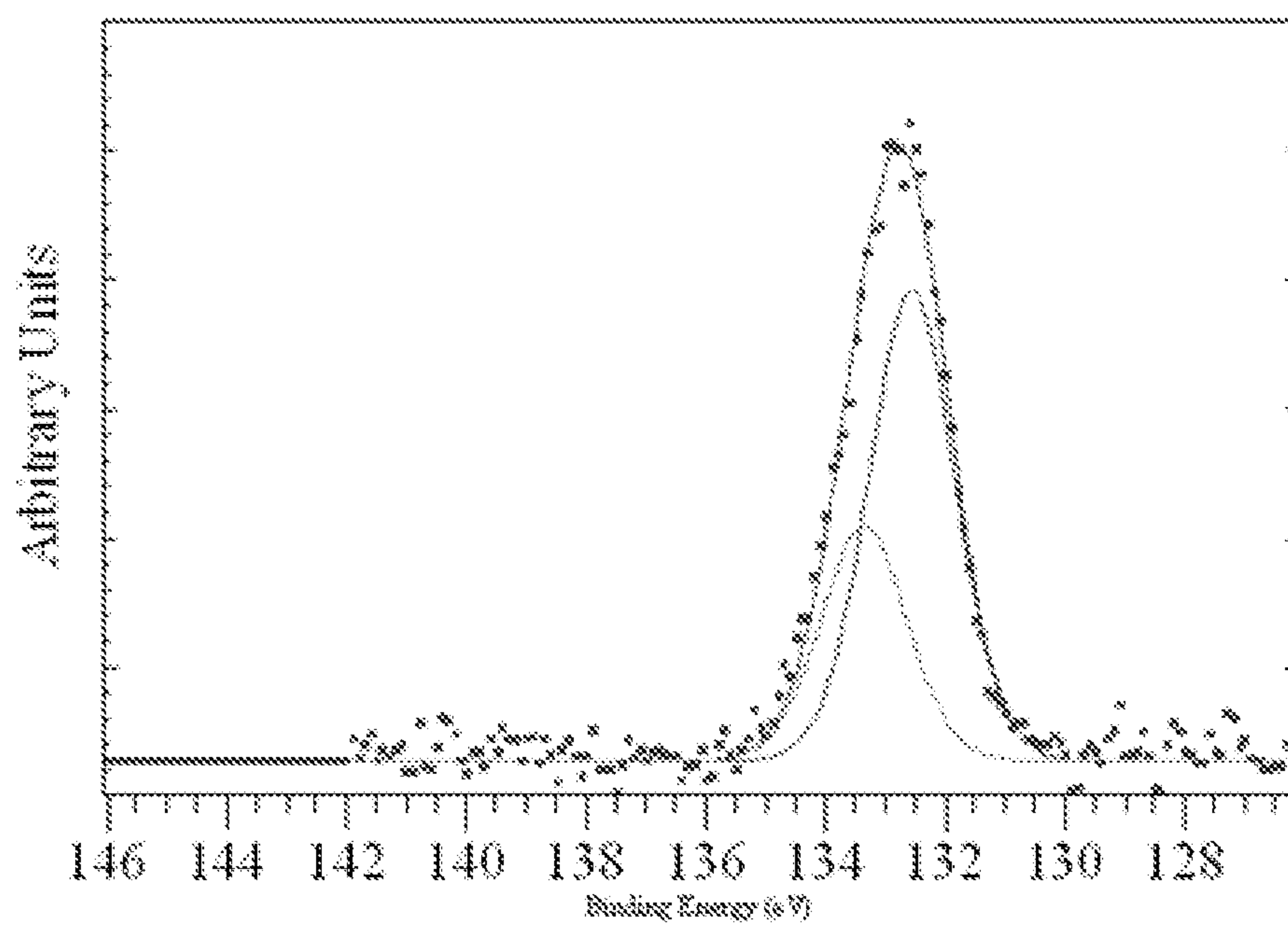
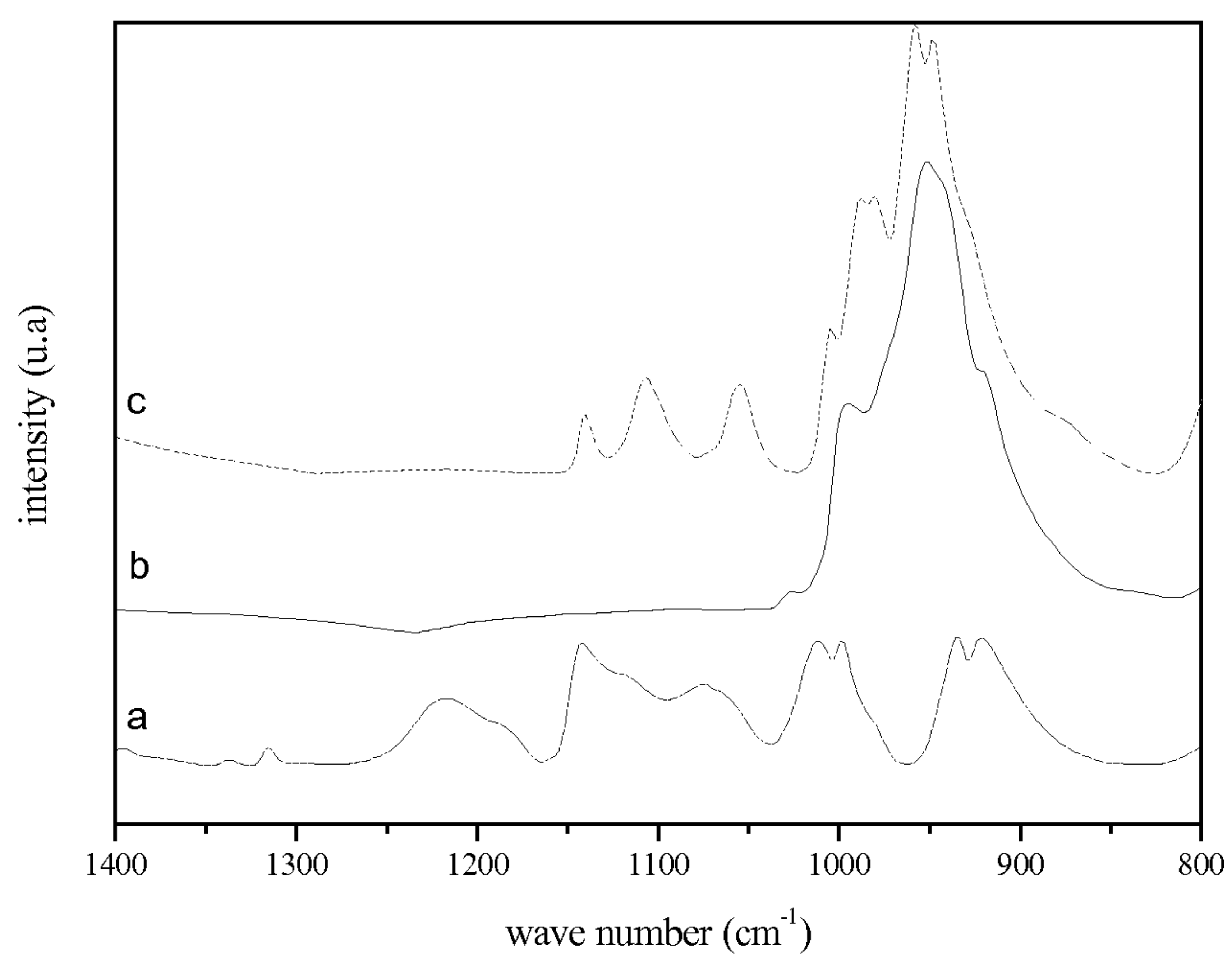
19. Batterie selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'électrode négative est constituée par du lithium métallique, ou par un alliage de lithium choisi dans le groupe constitué par les alliages β LiAl, γ -LiAl, Li Pb, Li-Cd-Pb, Li-Sn, Li-Sn-Cd, et Li-Sn.

20. Batterie selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'électrode négative comprend un liant organique et un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions lithium à bas potentiel rédox.

1/4

FIG. 1**FIG. 2**

2/4

FIG. 3**FIG. 4**

3/4

FIG. 5

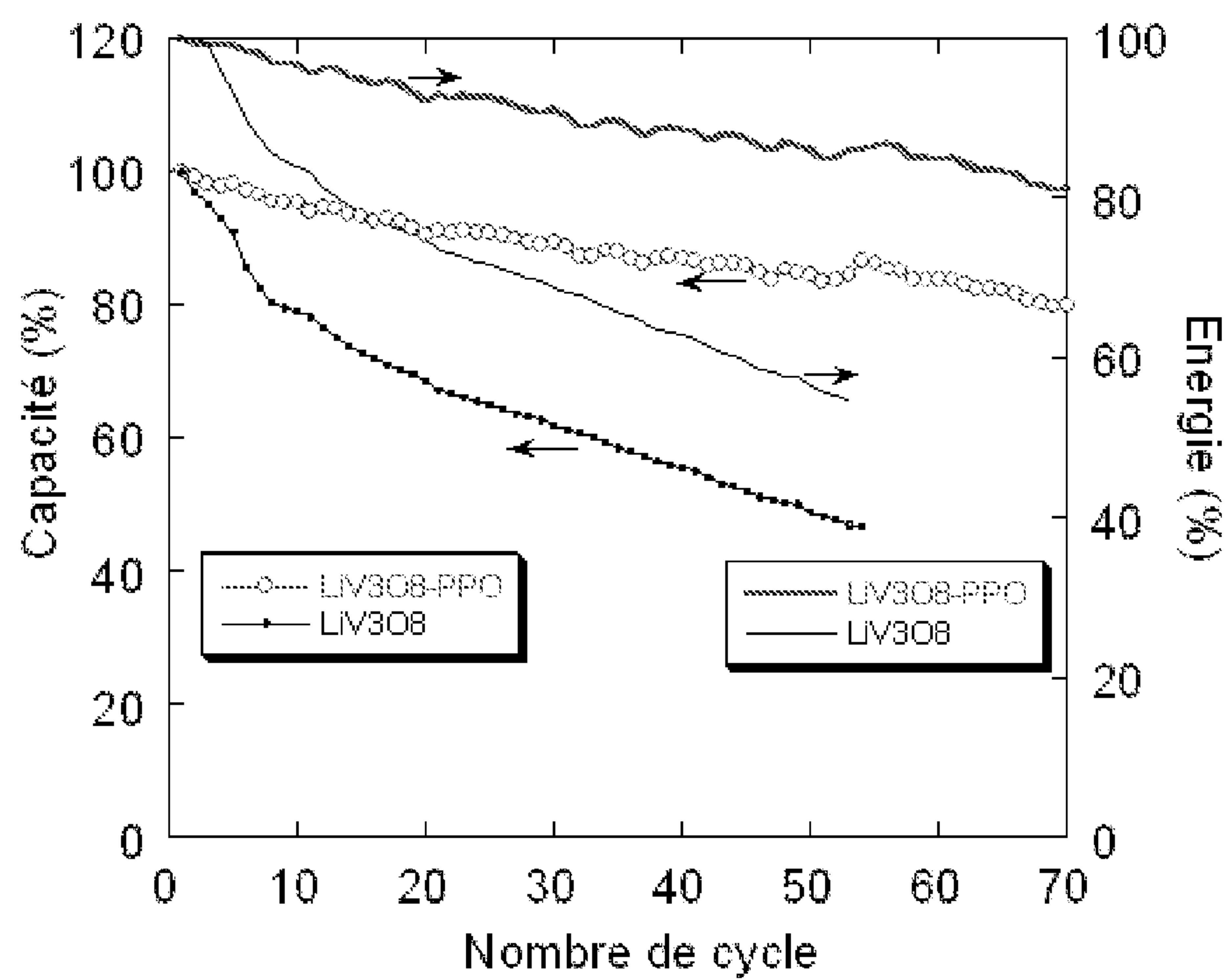
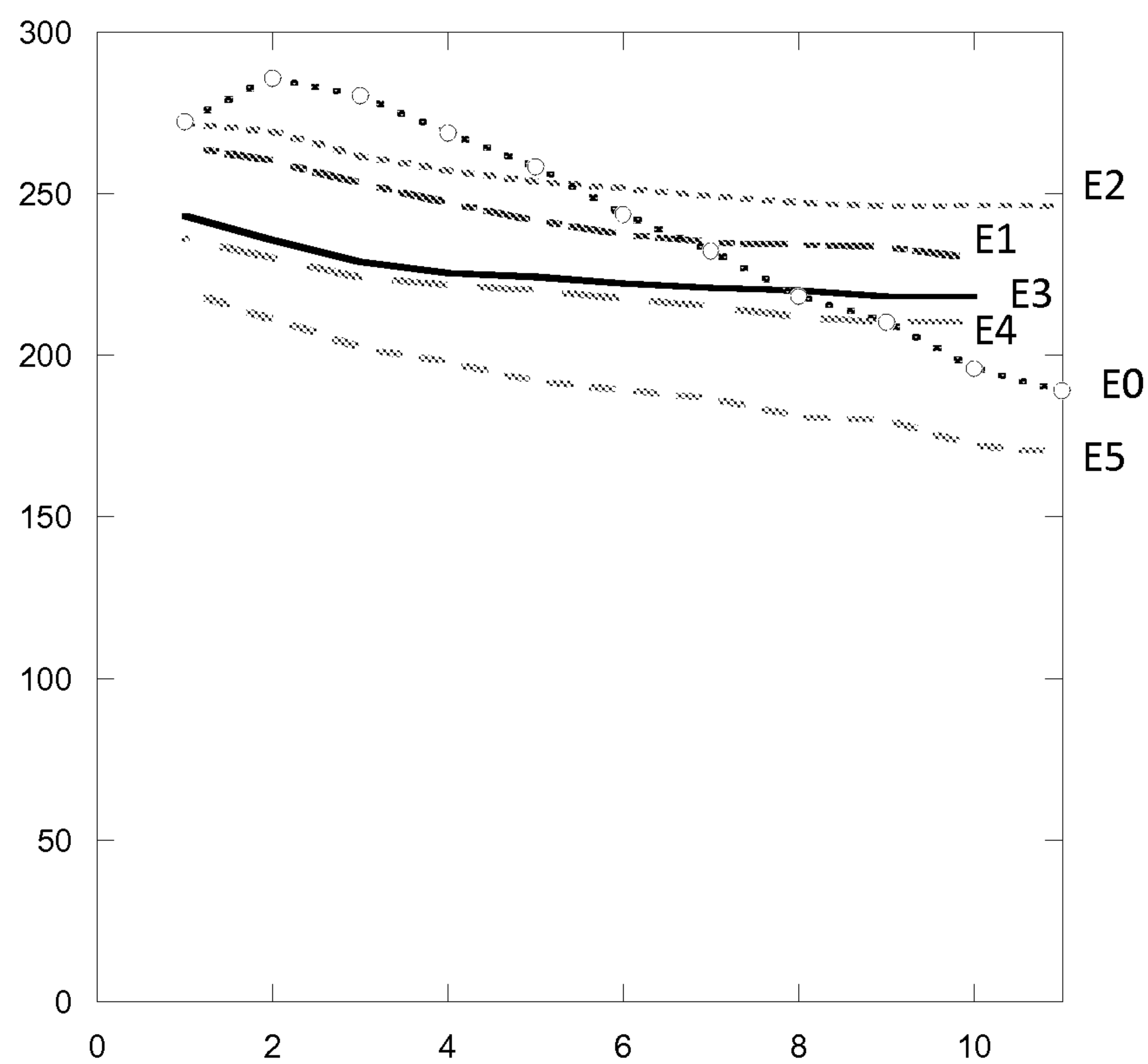


FIG. 6



4/4

FIG. 7

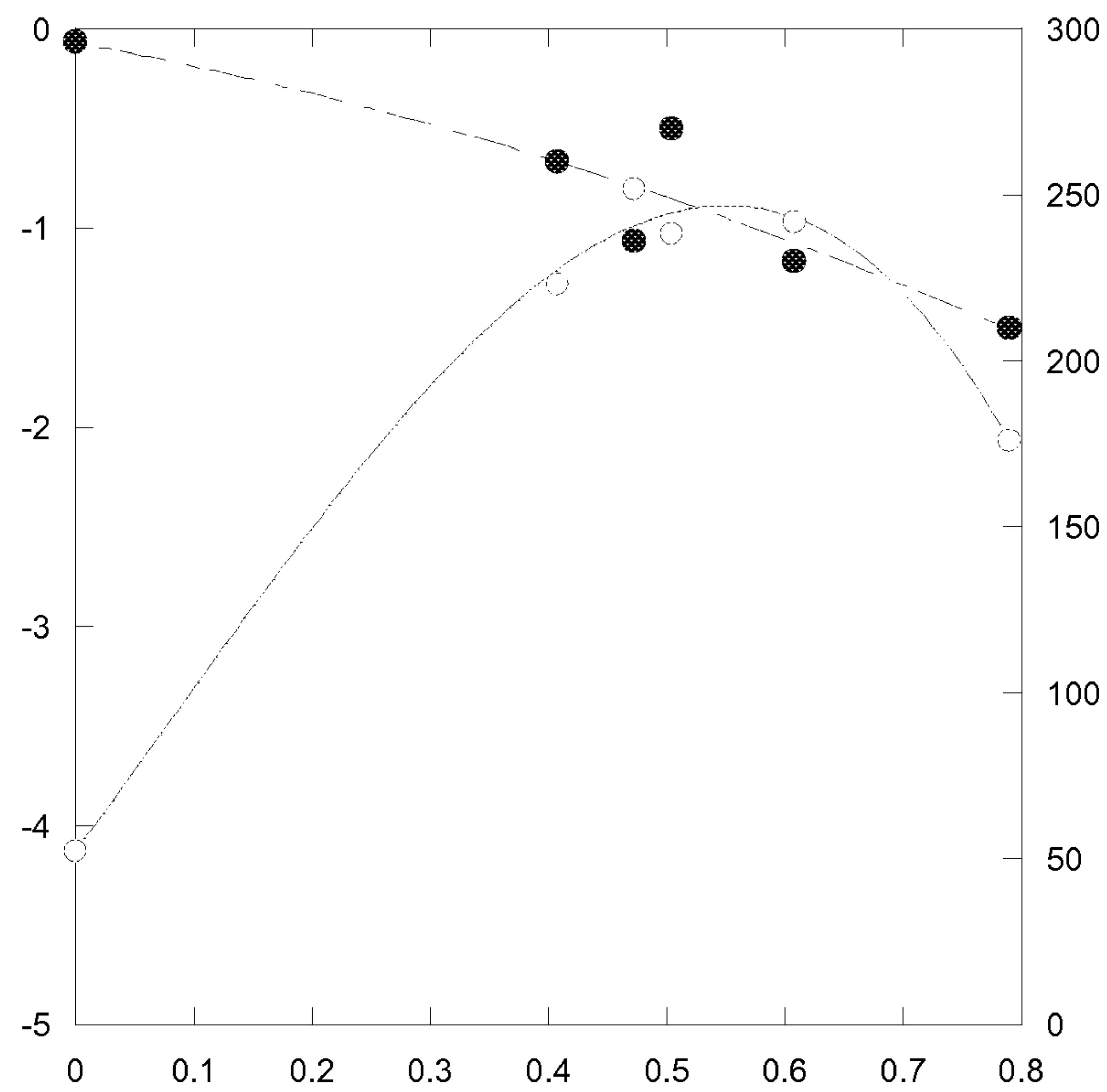
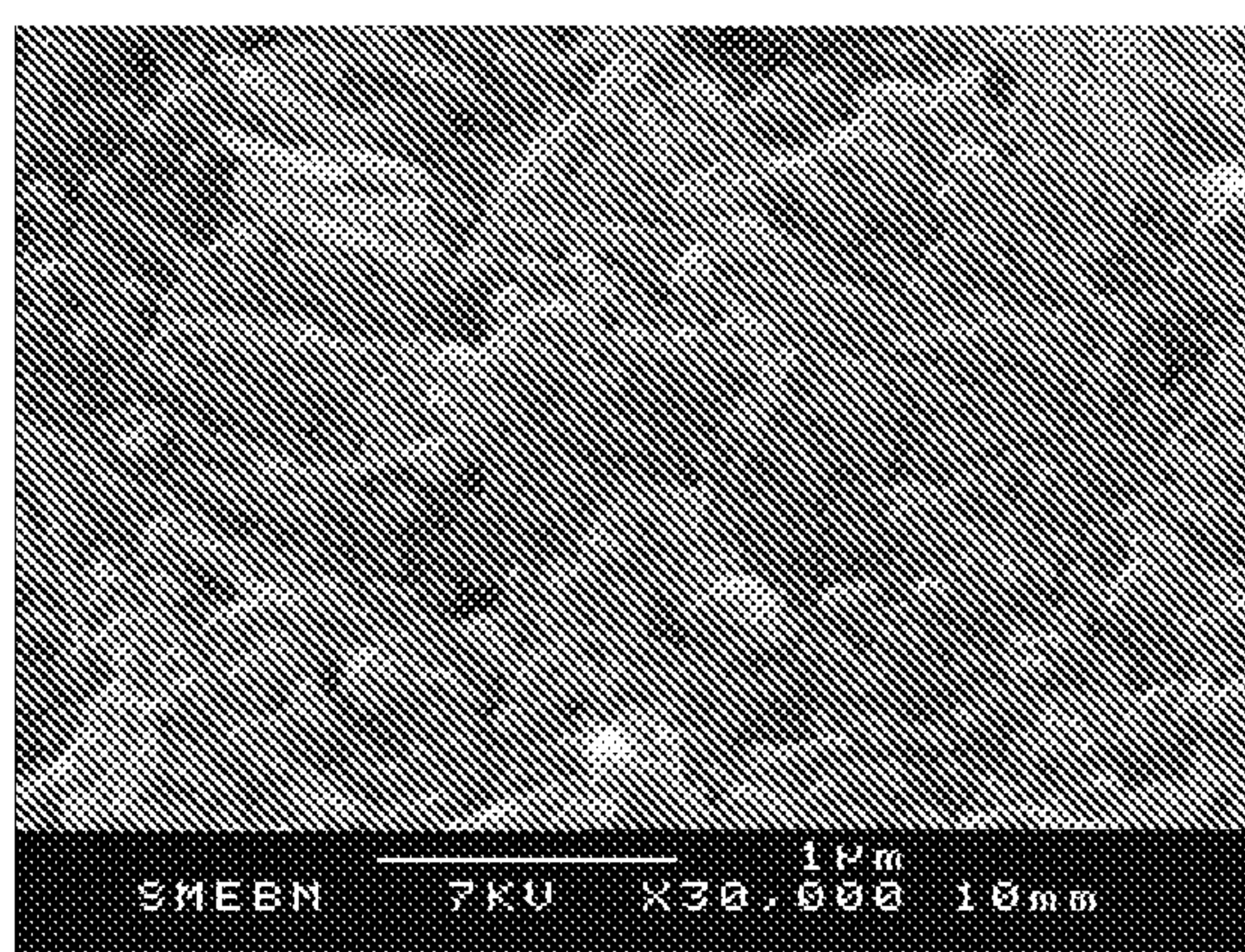


FIG. 8

a



b

