



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2005/10/18
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2006/05/04
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2007/04/13
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2005/002579
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2006/045921
(30) Priorité/Priority: 2004/10/22 (FR0411312)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01G 31/00* (2006.01),
H01M 4/58 (2006.01)
(71) Demandeurs/Applicants:
BATSCAP, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
GUYOMARD, DOMINIQUE, FR;
DESCHAMPS, MARC, FR;
DUBARRY, MATTHIEU, FR;
MOREL, BENOIT, FR;
GAUBICHER, JOEL, FR
(74) Agent: ROBIC

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

(57) **Abrégé/Abstract:**

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.



(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)(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur &
L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris
(FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/002579(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.(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(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), eurasienn (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).(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).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, 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 $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$, 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 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 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 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 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 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 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 $0,1/z \text{ mol.l}^{-1} < [Li] < 1 \text{ mol.l}^{-1}$; $0,1 \text{ mol.l}^{-1} < [V_2O_5] < 1 \text{ mol.l}^{-1}$, 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 - LiV_2O_5 non carboné, il est préférable que le matériau composite constituant l'électrode positive contienne un composé conférant une conduction
5 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
10 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-vinyl-
15 pyrrolidone, 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
20 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
25 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
30 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
35 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 LiClO_4 , LiPF_6 ,

LiAsF₆, LiBF₄, LiR_FSO₃, LiCH₃SO₃, les bisperfluoroalkyl sulfo-
nimidures de lithium, les bis- ou les trisperfluorosulfonyl-
méthides de lithium.

Le composé conférant une conduction électronique peut
5 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
10 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
15 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 élec-
trode négative séparée par un électrolyte comprenant un sel
20 de lithium en solution dans un solvant. Le fonctionnement
d'une telle batterie est assuré par la circulation réversi-
ble 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
25 solution dans un solvant, caractérisée en ce qu'elle com-
prend 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
30 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.

35 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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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
35 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
5 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.

10 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 $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_3\text{YO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{Y} = \text{P}$ ou As ou
15 V), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{AO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{A} = \text{Mo}$ ou S), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-LiZO}_2$ ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{Z} = \text{Al}$ ou Ga ou Cr), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{BXO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{B} = \text{Ca}$ 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
20 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
25 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
30 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
35 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 puisque 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 entre 3,7 V et 2 V avec une vitesse de cyclage correspondent 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 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 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.

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

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de Li est $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou Li_2CO_3 , le précurseur de vanadium V_2O_5 - α , 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.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les concentrations en précurseurs varient entre 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 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute au milieu réactionnel une solution aqueuse contenant de 10 à 50% en volume de peroxyde d'hydrogène, l'agitation énergique 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 $0,1/z \text{ mol.l}^{-1} < [Li] < 1 \text{ mol.l}^{-1}$; $0,1 \text{ mol.l}^{-1} < [V_2O_5] < 1$
25 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.

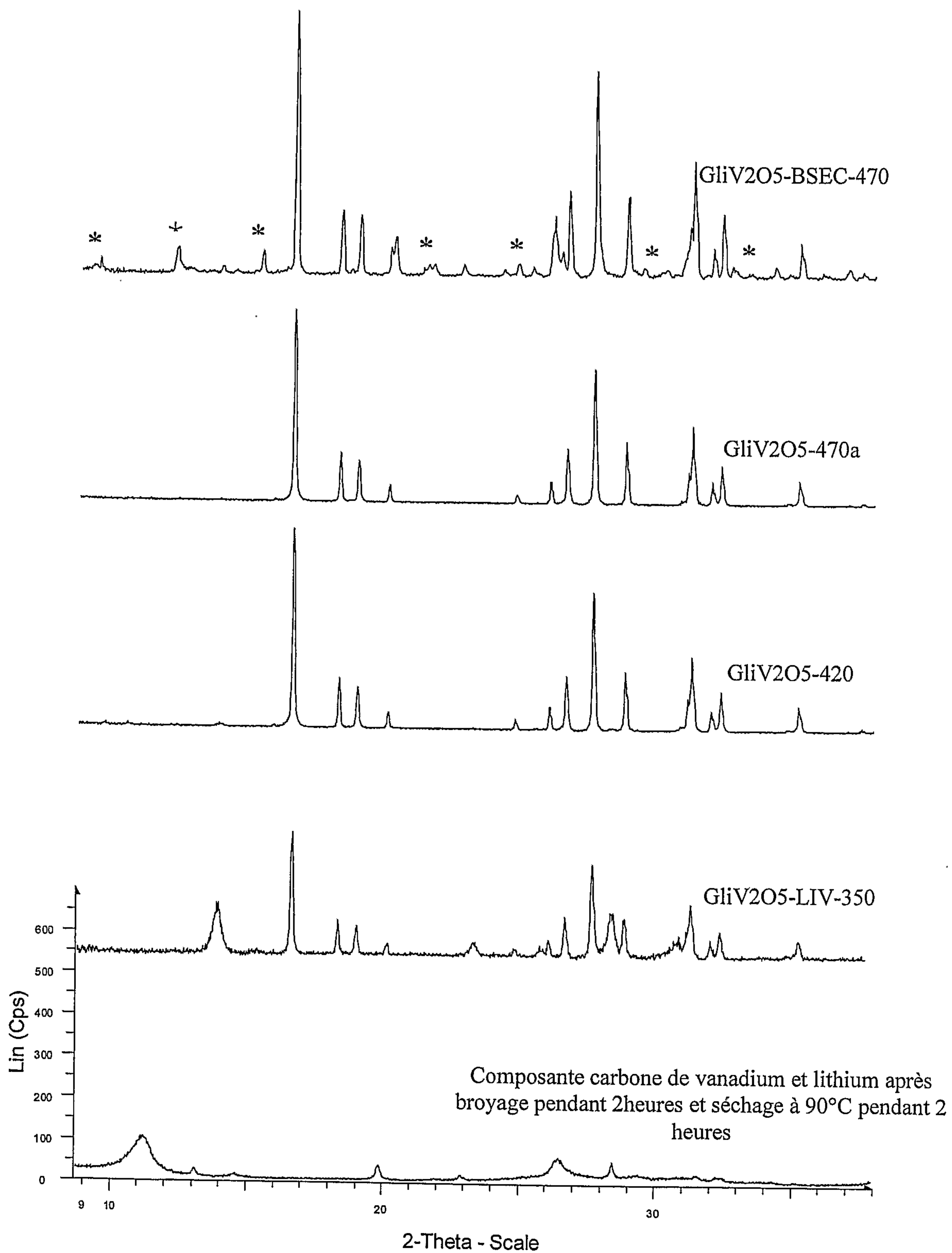
15. Electrode selon la revendication 12, caractérisé en ce que le liant est un mélange de polymère solvatant et de polymère non solvatant.

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



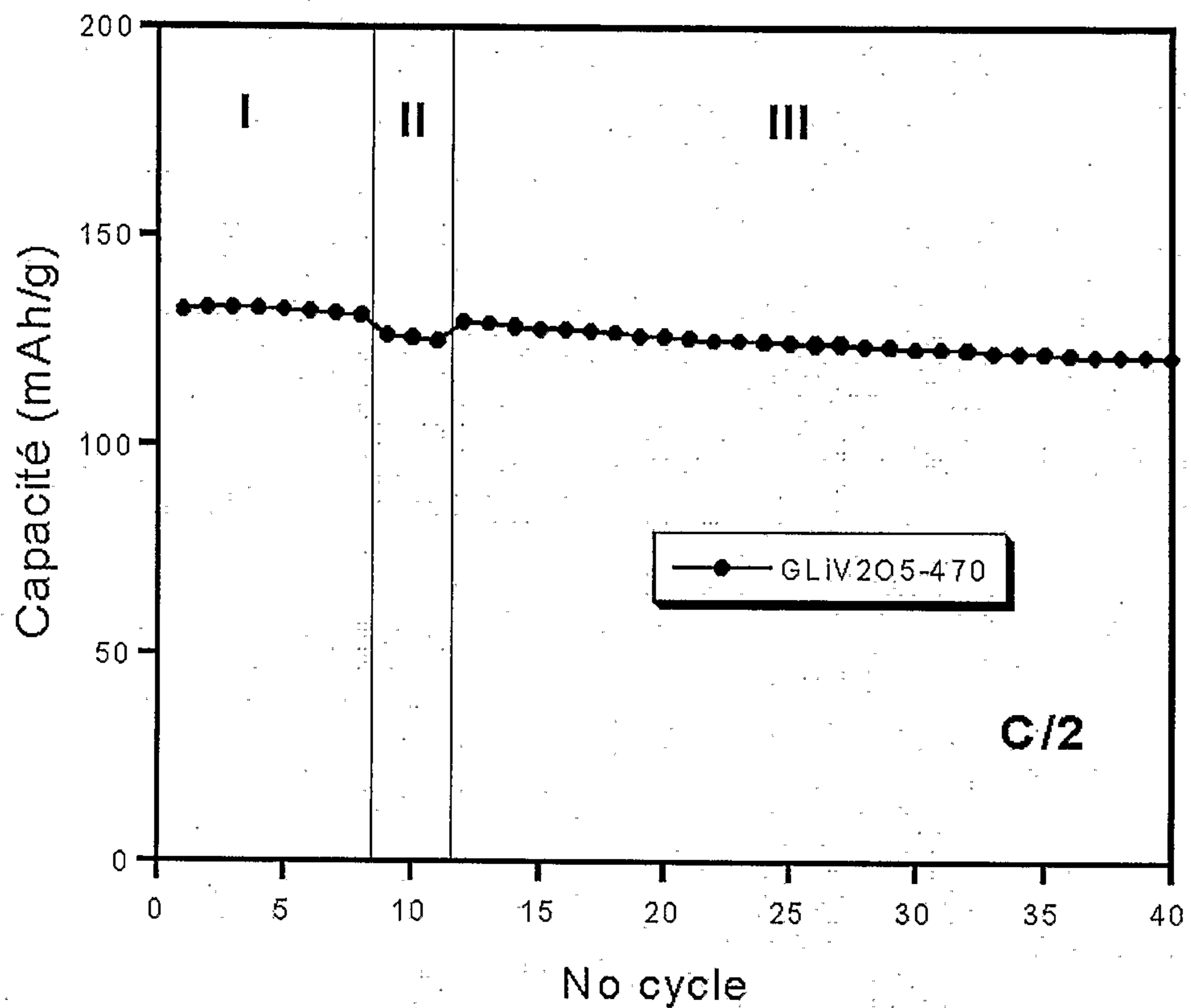


Figure 2

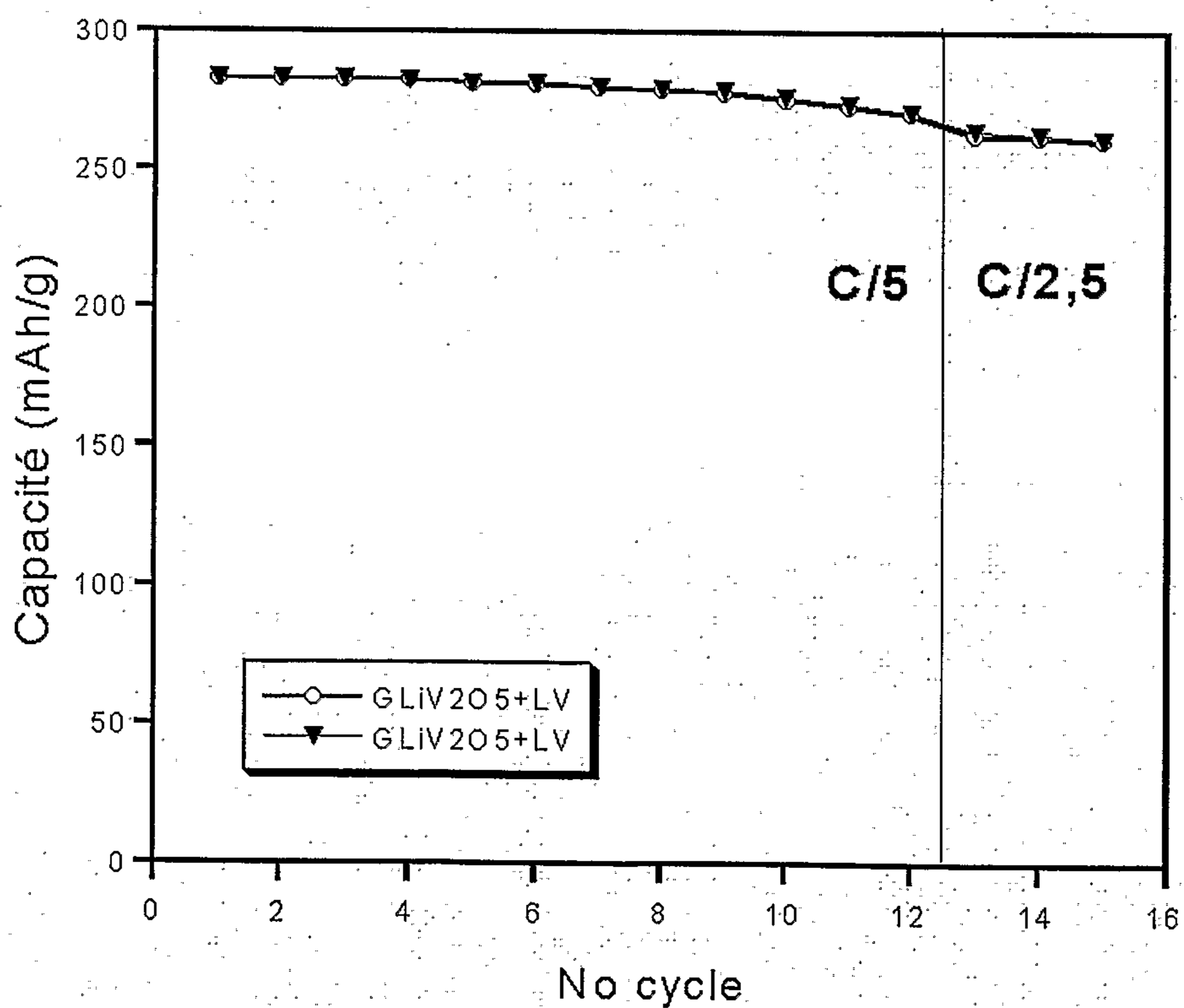


Figure 3