

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 983 190**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **11 60847**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 01 G 23/04 (2013.01), H 01 M 4/131, 4/485, 10/0525**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28.11.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.05.13 Bulletin 13/22.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : **RENAULT S.A.S — FR.**

⑦2 Inventeur(s) : **NGABOYAMAHINA EDGARD et
HAON CEDRIC.**

⑦3 Titulaire(s) : **RENAULT S.A.S.**

⑦4 Mandataire(s) : **RENAULT SAS.**

⑤4 **OBTENTION D'UN MATERIAU A BASE DE $Li_4Ti_5O_{12}$ AVEC BROYAGE EN PRESENCE DE CARBONE.**

⑤7 Un procédé d'obtention d'un matériau à base de $Li_4Ti_5O_{12}$, comprenant une étape de synthèse de particules de $Li_4Ti_5O_{12}$ comprend une étape de broyage des particules issues de l'étape de synthèse, réalisée en présence de carbone graphite.

L'invention porte aussi sur un matériau à base de $Li_4Ti_5O_{12}$ obtenu par ce procédé d'obtention, et différentes utilisations de ce matériau dans le cadre d'électrode pour générateur électrochimique.

FR 2 983 190 - A1



Obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec broyage en présence de carbone

5

Domaine technique de l'invention

10 L'invention concerne le domaine des générateurs électrochimiques au lithium ayant une électrode, notamment une anode, incluant un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

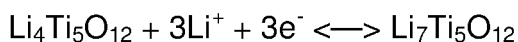
L'invention a pour objet plus particulièrement un procédé d'obtention d'un
15 tel matériau, ainsi qu'un matériau en tant que tel, une électrode et un générateur électrochimique.

État de la technique

20 Le domaine général de l'invention concerne les générateurs électrochimiques au lithium. Ces générateurs électrochimiques fonctionnent classiquement sur le principe d'insertion ou de désinsertion (aussi appelées « intercalation » et « désintercalation ») de lithium sur au
25 moins une électrode. Il s'en suit que la taille des particules constituant le matériau d'électrode joue un rôle prépondérant en facilitant la diffusion des ions lithium vers les sites où se produisent les réactions.

Un matériau à base d'oxyde de titane spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ présente un intérêt
30 majeur pour les applications de puissance, notamment pour entrer dans la constitution d'électrode négative (anode) pour batteries secondaires au lithium. Sa structure reste inchangée durant les cycles de charge-

décharge, ce qui garantit une durée de vie élevée de la batterie. Son potentiel électrique est supérieur de l'ordre de 1,5V à celui de réduction des différents solvants employés, il ne se forme donc pas d'interface électrolyte-solide « SEI » (pour « Solid-electrolyte interface » en terminologie anglo-saxonne). Sa capacité spécifique théorique est de 175
5 mAh/g cyclé entre 1V et 2V. La réaction d'intercalation s'écrit comme suit :



10 L'obtention d'un tel matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comprend la synthèse de particules pures et cristallisées de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui peut se faire actuellement en deux étapes :

- un mélange de précurseurs par broyage, tels que du dioxyde de titane TiO_2 avec du carbonate de lithium Li_2CO_3 ou de l'hydroxyde de
15 Lithium LiOH ,
- et une calcination du mélange obtenu, entre 700 °C et 900 °C.

La première étape permet un mélange intime des précurseurs et, en diminuant leurs tailles, de réduire les distances de diffusion. Cela permet
20 par la suite de diminuer la durée et éventuellement la température de la calcination.

De manière connue, la poudre d'oxyde de titane lithié une fois synthétisée peut être à nouveau broyée puis éventuellement traitée
25 thermiquement à une température inférieure à celle de calcination. Ce post-traitement améliore alors les performances du matériau à hauts régimes de cyclage. Ce broyage permet d'affiner la taille des particules synthétisées.

30 L'un des problèmes majeurs rencontrés au cours du broyage pour une production en masse est le colmatage de la poudre au sein des broyeurs

et sur les médias de broyage qui a pour conséquence une baisse du rendement et la production de lots hétérogènes.

5 Le document US2008/0285211A1 divulgue ainsi une méthode de synthèse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par mélange ternaire de Li_2CO_3 , TiO_2 et de carbone. Selon le document, le carbone réagit avec l'oxygène issu du TiO_2 et facilite ainsi la réaction du Ti avec le lithium pour former du titane lithié qui est ensuite oxydé par l'air. Ceci permet de diminuer la température à laquelle la structure spinelle se forme.

10

Néanmoins, afin d'aboutir à des performances intéressantes d'un point de vue industriel, une réduction par broyage des particules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ainsi synthétisées reste obligatoire, mais ce document US2008/0285211A1 reste muet quant aux solutions permettant :

- 15
- d'éviter autant que possible le colmatage au cours du broyage,
 - de simplifier le déchargement des poudres issues du broyage,
 - d'améliorer l'homogénéité des poudres issues du broyage,
 - d'améliorer les performances électrochimiques des poudres issues du broyage, et la reproductibilité de ces performances.

20

Objet de l'invention

Le but de la présente invention est de proposer une solution d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui remédie aux inconvénients listés ci-dessus.

25

Un premier objet de l'invention est de fournir un procédé d'obtention qui réduit voire supprime le colmatage au cours de l'opération de broyage des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ issues de leur synthèse.

30

Un deuxième objet de l'invention est de fournir un procédé d'obtention qui permette de simplifier le déchargement des poudres issues du broyage des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ préalablement synthétisées.

- 5 Un troisième objet de l'invention est de fournir un procédé d'obtention qui permette d'améliorer l'homogénéité des poudres issues du broyage des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ préalablement synthétisées.

10 Un quatrième objet de l'invention est de fournir un procédé d'obtention qui permette d'améliorer les performances électrochimiques des poudres issues du broyage des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ préalablement synthétisées.

15 Un cinquième objet de l'invention est de fournir un procédé d'obtention qui permette d'améliorer la reproductibilité des performances électrochimiques des poudres issues du broyage des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ préalablement synthétisées.

20 Un premier aspect de l'invention concerne un procédé d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, comprenant une étape de synthèse de particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Il comprend une étape de broyage des particules issues de l'étape de synthèse, réalisée en présence de carbone graphite.

25 Le carbone graphite peut présenter une surface spécifique comprise entre 1 et 10 m^2/g , avantageusement de l'ordre de 3 m^2/g .

La proportion massique du carbone pendant l'étape de broyage peut être comprise dans une plage entre 0,1% et 2%, notamment est inférieure à 0,7%, par exemple est de l'ordre de 0,5%.

La durée du broyage peut être comprise entre 1h et 100h environ, de préférence entre 10h et 80h.

5 L'étape de broyage peut comprendre au moins une étape de décolmatage des particules en cours de broyage, notamment applicable de manière périodique au cours de l'étape de broyage.

10 Durant l'étape de broyage, des éléments de broyage tels que des billes d'acier peuvent être mélangés avec les particules issues de l'étape de synthèse et le carbone selon un ratio volumique éléments de broyage/poudres compris entre 4 et 12.

Le procédé peut comprendre une étape de traitement thermique appliqué aux particules issues de l'étape de broyage.

15

L'étape de synthèse peut comprendre une étape de mélange de précurseurs tels que Li_2CO_3 , LiOH , TiO_2 , et une étape de calcination des particules issues de l'étape de mélange.

20 Un deuxième aspect de l'invention concerne un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenu par un tel procédé d'obtention.

25 Un troisième aspect de l'invention concerne une électrode pour générateur électrochimique, notamment une anode, comprenant au moins un tel matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Elle peut comprendre du noir de carbone et du fluorure de polyvinylidène.

30 Un quatrième aspect de l'invention concerne un générateur électrochimique comprenant au moins une telle électrode. Il peut comprendre une feuille de lithium comme contre-électrode et/ou électrode de référence.

Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés sur les dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 représente l'évolution du colmatage lors d'un rebroyage en jarres de 2L (ratio volumique billes/poudre = 5) sans carbone, avec un lot de 320g de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et un décolmatage complet toutes les 10h,
- la figure 2 représente l'évolution du colmatage lors d'un rebroyage en jarres de 2L (ratio volumique billes/poudre = 5) en présence de carbone graphite, avec un lot de 320g de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et un décolmatage complet toutes les 10h,
- la figure 3 représente l'évolution du colmatage lors d'un rebroyage en jarres de 2L (ratio volumique billes/poudre = 5) pour différentes quantités de carbone graphite (0 - 0,5% - 5% - 10%), avec un lot de 320g de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et un décolmatage complet à 40h et 80h,
- la figure 4 illustre la courbe représentant la capacité massique en mAh/g en fonction de la densité de courant en mA/cm² en cas de cyclage galvanostatique en pile bouton sur du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ rebroyé pendant 40h (décolmatage toutes les 10h respectivement avec carbone graphite (courbe supérieure) et sans carbone graphite (courbe inférieure)),
- et la figure 5 illustre la capacité massique moyenne en mAh/g (et écart-type) en fonction de la densité de courant en mA/cm² à partir de poudres rebroyées pendant 80h avec carbone (courbe supérieure) et sans carbone (courbe inférieure).

Description de modes préférentiels de l'invention

De manière connue, l'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (dont les avantages sont notamment une structure constante durant les cycles de charge-décharge favorisant la durée de vie globale, un potentiel électrique assez élevé et sa capacité massique élevée), comprend une

5 étape de synthèse de particules pures et cristallisées de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en deux étapes :

- mélange de précurseurs par exemple par broyage, tels que du dioxyde de titane TiO_2 avec du carbonate de lithium Li_2CO_3 ou de l'hydroxyde de Lithium LiOH ,
- 10 - et calcination des particules (poudres) issues de l'étape de mélange, par exemple au moyen d'une montée en température entre environ 700°C et 900°C .

La diminution de la taille des particules résultant du mélange intime des

15 précurseurs réduit les distances de diffusion. Cela permet par la suite de diminuer la durée et éventuellement la température de calcination.

De préférence, selon l'invention, le TiO_2 est du type anatase, de préférence encore il présente une taille de grain compris entre $0,1\mu\text{m}$ et 3

20 μm . Le diamètre moyen des particules de TiO_2 est de préférence compris entre $0,2\mu\text{m}$ et $0,6\mu\text{m}$, avantageusement de l'ordre de $0,4\mu\text{m}$.

De manière connue, l'oxyde de titane lithié ainsi synthétisé peut être broyé. Cette étape consistant à broyer des particules préalablement

25 synthétisées, c'est-à-dire issues de l'étape de synthèse décrite ci-dessus, permet d'affiner la taille des particules synthétisées.

L'un des problèmes majeurs rencontrés au cours du broyage des particules issues de l'étape de synthèse, pour une production en masse,

30 est le phénomène de colmatage de la poudre au sein des broyeurs et sur

les médias de broyage, qui a pour conséquence une baisse du rendement et la production de lots hétérogènes.

La figure 1 représente un exemple de ce phénomène, illustrant l'évolution du colmatage lors d'un broyage post-synthèse en jarres de deux litres (ratio volumique billes/poudre égal à 5) sans présence de carbone, d'un lot de 320g de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec un décolmatage complet toutes les 10h de broyage. La courbe C1 passant par les carrés correspond à la partie ou fraction de poudre qui est colmatée. La courbe C2 passant par les losanges correspond à la partie ou fraction de poudre qui est libre, c'est-à-dire non colmatée. Ainsi, pour ce qui est du broyage sans carbone, au-delà de 20h, la partie libre n'excède guère 10% de la poudre totale, ce qui est évidemment peu satisfaisant pour les raisons ci-dessus.

L'invention repose sur la constatation surprenante et inattendue qui a été faite du fait que le procédé d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, comprenant d'abord une telle étape de synthèse de particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, pouvait avantageusement être complété par une étape de broyage des particules issues de l'étape de synthèse, broyage réalisé en présence de carbone, permettant de répondre aux problématiques posées par l'art antérieur. Notamment, il est très pratique d'utiliser un agent de mouture comprenant du carbone. De très bons résultats ont été obtenus avec du carbone sous forme graphite, par exemple suite à une durée d'application du broyage comprise entre 1h et 100h, de préférence entre 10h et 80h environ.

Le carbone de type graphite utilisé selon l'invention présente avantageusement une surface spécifique (BET) comprise entre 1 et 10 m^2/g , avantageusement de l'ordre de 3 m^2/g . De préférence, le carbone graphite utilisé selon l'invention se présente sous forme de grain de taille comprise entre 1 et 20 μm .

La proportion massique du carbone pendant l'étape de broyage doit être comprise dans une plage entre 0,1% et 2%, notamment en restant inférieure à 0,7%. En pratique, une proportion massique de l'ordre de 5 0,5% fournit de très bons résultats. En effet, il a été constaté que plus la proportion de carbone est élevée, au-delà des valeurs indiquées ci-dessus, plus le colmatage augmente. Ceci est dû aux propriétés hygroscopiques du carbone graphite qui s'opposent à ses propriétés lubrifiantes

10

Avantageusement, l'étape de broyage des particules préalablement synthétisées peut, de manière non obligatoire, comprendre au moins une étape de décolmatage des particules en cours de broyage, notamment applicable de manière périodique durant le broyage, par exemple selon 15 une période comprise entre 10h et 20h environ.

Pour améliorer l'efficacité et les effets du broyage, des éléments de broyage tels que des billes d'acier sont mélangés avec les poudres formées par les particules issues de l'étape de synthèse et par le 20 carbone, selon un ratio volumique éléments de broyage/poudres compris entre 4 et 12, par exemple.

Enfin, le procédé peut comprendre une étape de traitement thermique appliqué aux particules issues de l'étape de broyage, de courte durée, 25 notamment à une température inférieure à celle utilisée au cours de la calcination prévu à l'étape de synthèse. Un tel post-traitement améliore encore les performances du matériau à hauts régimes de cyclages.

Il est à noter que le carbone graphite ne sert pas de coating des grains 30 électrochimiques et ne participe pas à la conductivité dans le matériau.

Avantageusement, le carbone graphite est partiellement, voire totalement, éliminé par traitement thermique sous air ou sous atmosphère oxydante pendant une durée de 15 minutes à 8 heures, de préférence inférieure à 1 heure à une température comprise entre 500 et 600 °C.

La mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus permet l'obtention aisée d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de très hautes qualités qui peut notamment servir à la fabrication d'une électrode pour générateur électrochimique, notamment une anode. Cette électrode peut en effet comprendre un mélange du matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenu par le procédé préalablement décrit, avec du noir de carbone comme conducteur électronique et un liant comme du fluorure de polyvinylidène. Une telle électrode peut ensuite entrer dans la composition d'un générateur électrochimique comprenant en outre, éventuellement, une feuille de lithium comme contre-électrode et/ou électrode de référence.

Les principes généraux décrits ci-dessus seront mieux compris grâce aux trois exemples suivants, qui permettront en outre de montrer que la solution décrite permet de :

- réduire voire supprimer le colmatage au cours de l'opération de broyage des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ issues de leur synthèse,
- améliorer l'homogénéité des poudres issues du broyage des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ préalablement synthétisées,
- améliorer les performances électrochimiques des poudres issues du broyage des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ préalablement synthétisées,
- améliorer la reproductibilité des performances électrochimiques de ces poudres,
- et simplifier le déchargement des poudres issues du broyage des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ préalablement synthétisées.

Dans un premier exemple, deux jarres en polypropylène de 2 litres ont été remplies par 320 g chacune de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et 3.6 kg de billes en acier ayant un diamètre de 8.732 mm. Le taux de remplissage est donc de 40%. Le ratio volumique billes/poudre est égal à 5. L'une des jarres

5 contenait, en sus du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, du carbone graphite en faible quantité (0,5% de la masse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Les deux jarres ont été placées sur un broyeur à jarres à une vitesse de 130 tr/min pendant 40h, avec un décolmatage complet toutes les 10h. Au moment du décolmatage, une

10 prise d'échantillons a été faite sur les parties libre et colmatée de chaque jarre afin de les caractériser. Les quantités prélevées n'ont que très légèrement affecté le ratio volumique résultant. Les résultats obtenus

montrent l'influence du carbone. En effet, lors de chaque déchargement au-delà de 20h, la partie libre de la jarre contenant du carbone graphite représentait la totalité de la poudre déchargeable, facilitant d'autant le

15 déchargement et de manière générale la mise en œuvre du broyage post-synthèse.

La figure 2 illustre ce résultat en montrant ainsi qu'après une durée d'application de l'étape de broyage supérieure à 20h, la proportion de

20 particules non colmatées au sein des particules en cours de broyage est comprise entre 50% et 100%, voire est supérieure à au moins 90% : la courbe C3 passant par les losanges (représentant la partie ou fraction de poudre en cours de broyage qui est libre, i.e. non colmatée) est nettement supérieure à 90% au-delà d'une durée de broyage de 20h (le

25 temps étant représenté en abscisse). La courbe C4 passant par les carrés représente quant à elle la partie ou fraction de poudre en cours de broyage qui est colmatée, cette courbe avoisinant 0% dès 20h de broyage.

30 Des tests électrochimiques réalisés sur ces particules issues du broyage post-synthèse montrent une nette amélioration de la capacité massique à

haut régime de charge et décharge dans le cas du broyage en présence de carbone graphite, notamment de l'ordre de 50 % d'amélioration. Ceci est dû en grande partie à la fluidisation du lit de poudre lors du broyage post-synthèse qui permet une amélioration de l'efficacité de broyage. La figure 4 représente ce résultat (densité de courant en abscisse, capacité massique en ordonnée), la courbe C5 (correspondant au cas du broyage en présence de carbone) est supérieure de environ 50% à la courbe C6 (correspondant au cas du broyage sans carbone), dans les densités supérieures à 1mA/cm^2 .

10

Le deuxième exemple correspondant aux mêmes conditions que l'exemple décrit précédemment, quatre essais de broyage ont été réalisés avec différents taux de carbone graphite (respectivement 0%, 0,5%, 5% et 10%). L'étape de broyage a été réalisée 80h avec un décolmatage et un déchargement complet après une durée intermédiaire de 40h. Il est constaté que la quantité de carbone utilisée présente une influence sur le colmatage du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. En effet, pour des taux de carbone de 5 et 10%, le taux de colmatage est supérieur à 90%, comme dans le cas du broyage sans présence de carbone. Par contre, l'emploi de 0,5% de carbone permet de récupérer la quasi-totalité de la poudre sous forme libre en s'affranchissant un maximum de colmatage.

15

La figure 3 illustre que la fraction de particules non colmatées est supérieure à 90% pour le cas d'une proportion massique de carbone de 0,5% (courbe C7 passant par les carrés), tandis qu'elle devient proche de 1% pour le cas d'une proportion massique de carbone de 10% (courbe C8 passant par les croix), devenant même inférieure au cas correspondant à l'absence de carbone (courbe C9 passant par les losanges).

25

30

Le troisième exemple correspond aux mêmes conditions que les deux exemples décrits précédemment, avec deux lots de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ broyés post-synthèse pendant 40h avec un décolmatage toutes les 10h. Un premier lot contenait 0,5% en masse de carbone par rapport à la masse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et un second lot ne contenait pas d'agent de mouture, le broyage étant ainsi réalisé sans présence de carbone. A l'issue du broyage, trois échantillons ont été prélevés sur chaque lot. Ils ont ensuite été testés de manière électrochimique selon une procédure équivalente à celle du premier exemple.

10

Sur chaque lot, deux piles bouton ont été réalisées afin de s'assurer de l'homogénéité des lots. Il a été constaté dans un premier temps l'influence positive de l'emploi de carbone lors du broyage post-synthèse sur les performances électrochimiques. L'ensemble des résultats sont du type représenté sur la figure 4.

15

Cette amélioration des performances s'accompagne en outre d'une meilleure reproductibilité et donc d'écart-types plus faibles à hauts régimes de cyclages notamment.

20

Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs des capacités moyennes et des écart-types correspondants pour chaque régime de cyclage.

REGIME (mAh/cm ²)	Capacité moyenne Rebroyage avec carbone (mAh/g)	Ecart-Type Rebroyage avec carbone (mAh/g)	Capacité moyenne Rebroyage sans carbone (mAh/g)	Ecart-Type Rebroyage sans carbone (mAh/g)
0,300	148	1,9	140	1,2
0,400	145	1,8	136	1,5
0,800	135	1,7	124	2,2
1,600	118	2,3	104	3,5
3,150	92	2,7	76	4,5

25

La figure 5 détaille une comparaison et la reproductibilité des performances électrochimiques d'électrodes réalisées à partir de poudres

broyées post-synthèse avec et sans carbone, pendant 80 heures. Les courbes C10 et C11 représentent la capacité massique moyenne en fonction de la densité de courant, les courbes supérieure C10 et inférieure C11 correspondant respectivement aux cas de broyage post-synthèse en présence de carbone et sans carbone. Il est constaté aussi que les valeurs des capacités massiques des différentes piles testées sont moins dispersées dans le cas du broyage en présence de carbone.

Il convient de préciser que tous les tests électrochimiques ont été effectués en piles bouton. L'électrode de travail a été réalisée à partir d'un mélange du matériau actif $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de noir de carbone comme conducteur électronique et de fluorure de polyvinylidène (PVDF) en tant que liant, le tout dans une proportion massique de 80%, 10% et 10% respectivement. Une feuille de lithium a servi de contre-électrode et d'électrode de référence.

Des clichés réalisés par microscope électronique à effet de champ, sur des lots de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ broyés post-synthèse pendant une durée de 40h avec un décolmatage toutes les 10h, montrent la formation d'agglomérats pour le cas du broyage sans carbone et une uniformisation de la taille des particules pour le cas du broyage en présence de carbone.

L'invention porte enfin sur un dispositif d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui comprend des moyens logiciels et/ou matériels idoines et qui mettent en œuvre le procédé d'obtention décrit ci-dessus.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,
5 comprenant une étape de synthèse de particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ caractérisé en ce qu'il comprend une étape de broyage des particules issues de l'étape de synthèse, réalisée en présence de carbone graphite.

2. Procédé d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon la revendication 1, caractérisé en ce que le carbone graphite présente une
10 surface spécifique comprise entre 1 et 10 m^2/g , avantageusement de l'ordre de 3 m^2/g .

3. Procédé d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la proportion massique du carbone pendant l'étape de broyage est comprise dans une plage
15 entre 0,1% et 2%.

4. Procédé d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon la revendication 3, caractérisé en ce que la proportion massique du carbone pendant l'étape de broyage est inférieure à 0,7%.

5. Procédé d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon la
20 revendication 4, caractérisé en ce que la proportion massique du carbone pendant l'étape de broyage est de l'ordre de 0,5%.

6. Procédé d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la durée du broyage est comprise entre 1h et 100h environ, de préférence entre 10h et 80h.

7. Procédé d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape de broyage comprend au moins une étape de décolmatage des particules en cours de broyage, notamment applicable de manière périodique au cours de l'étape de broyage.
8. Procédé d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que durant l'étape de broyage, des éléments de broyage tels que des billes d'acier sont mélangés avec les particules issues de l'étape de synthèse et le carbone selon un ratio volumique éléments de broyage/poudres compris entre 4 et 12.
9. Procédé d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de traitement thermique appliqué aux particules issues de l'étape de broyage.
10. Procédé d'obtention d'un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'étape de synthèse comprend une étape de mélange de précurseurs tels que Li_2CO_3 , LiOH , TiO_2 , et une étape de calcination des particules issues de l'étape de mélange.
11. Matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenu par le procédé d'obtention selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
12. Electrode pour générateur électrochimique, notamment anode, comprenant au moins un matériau à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon la revendication 11.

13. Electrode selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend du noir de carbone et du fluorure de polyvinylidène.
14. Générateur électrochimique comprenant au moins une électrode selon l'une des revendications 12 ou 13.
- 5 15. Générateur électrochimique selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend une feuille de lithium comme contre-électrode et/ou électrode de référence.

1/3

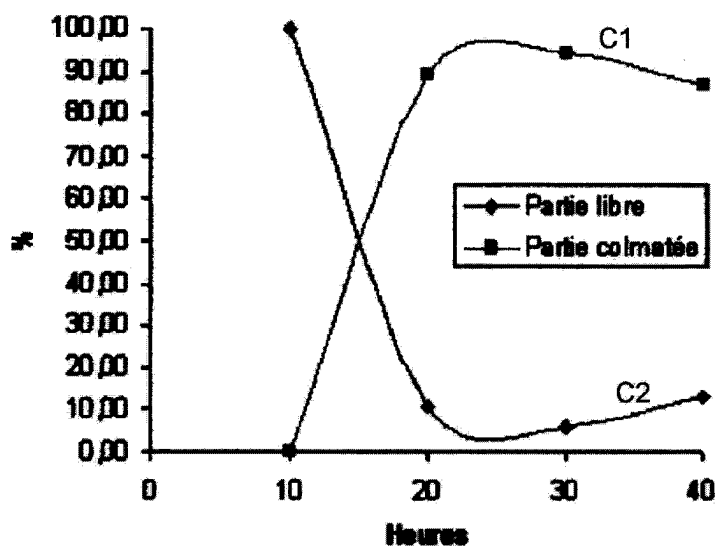


Figure 1

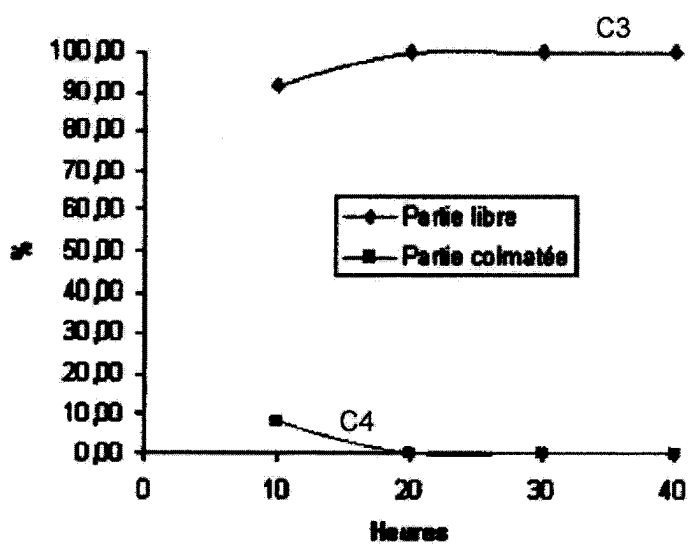


Figure 2

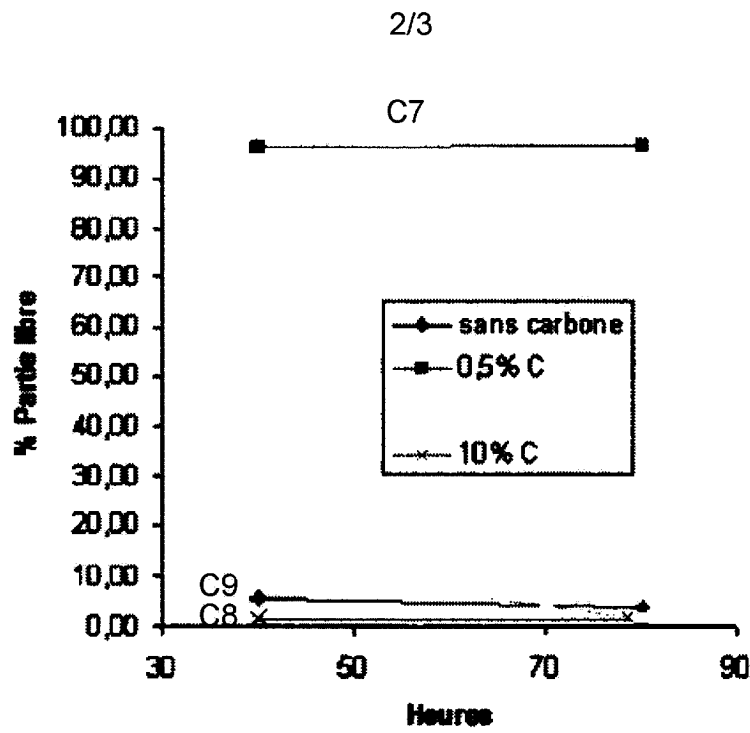


Figure 3

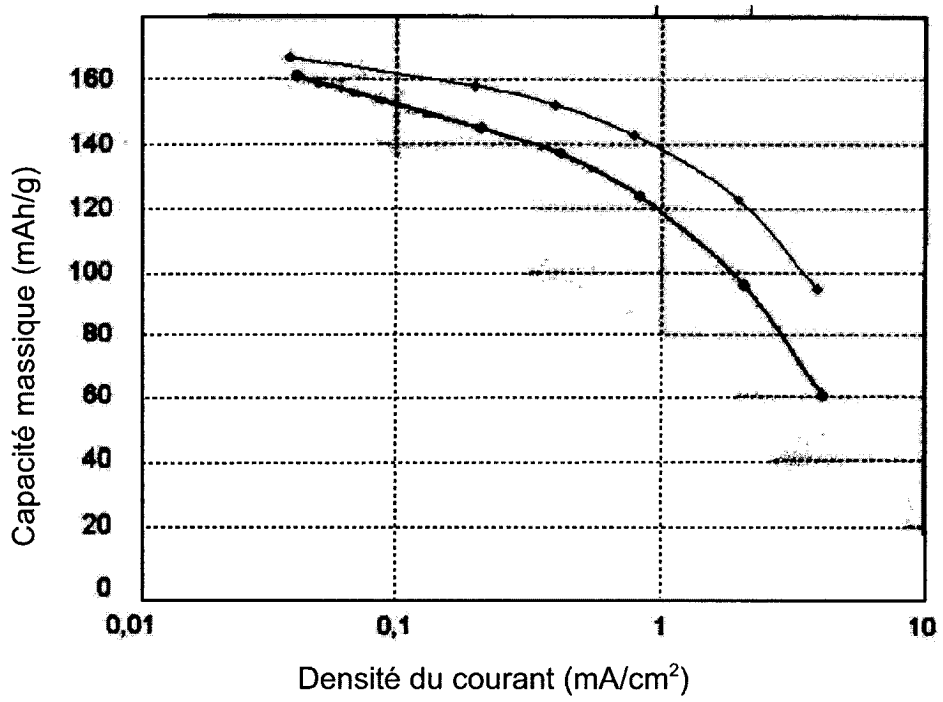


Figure 4

3/3

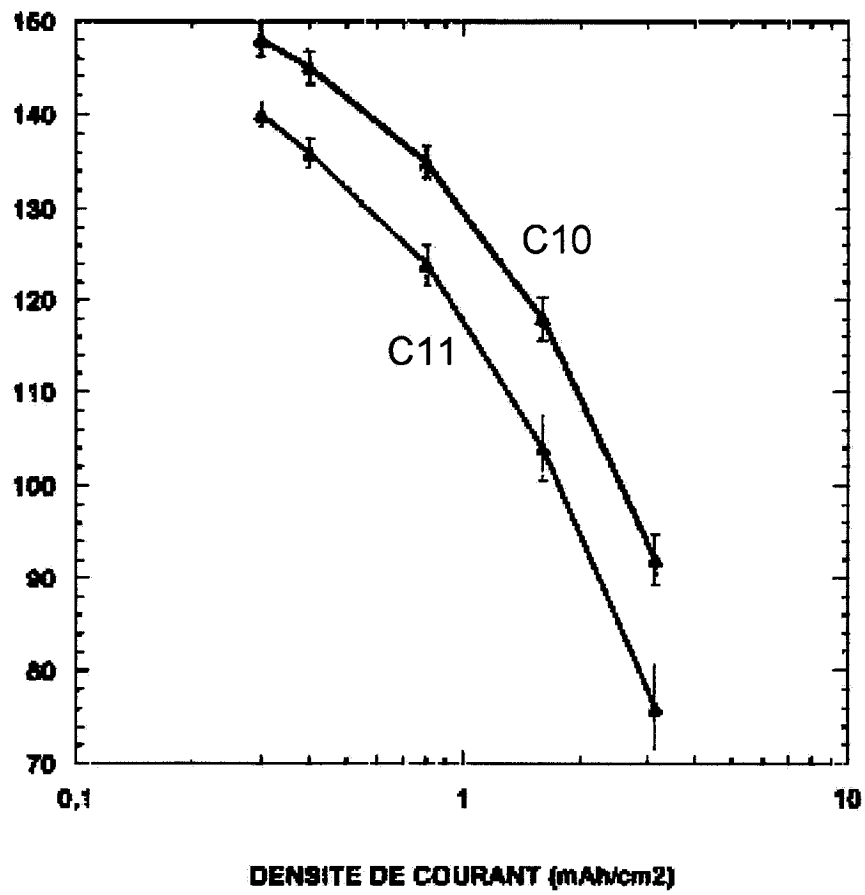


Figure 5



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 758380
FR 1160847

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 775 786 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]) 18 avril 2007 (2007-04-18) * alinéas [0022], [0035], [0036], [0047], [0052] - [0055], [0065], [0071] - [0073], [0075], [0077], [0083] *	1-15	C01G23/04 H01M4/131 H01M4/485 H01M10/0525
X	EP 0 938 148 A1 (SONY CORP [JP]) 25 août 1999 (1999-08-25) * alinéas [0051], [0056] - [0062] *	1,9-15	
X	FR 2 941 875 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 13 août 2010 (2010-08-13) * exemples 3,3b *	1,10-12, 14	
X	DE 10 2008 050692 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 8 avril 2010 (2010-04-08) * alinéas [0046], [0054]; exemple 1 *	11-15	
X,D	US 2008/285211 A1 (ZAGHIB KARIM [CA] ET AL) 20 novembre 2008 (2008-11-20) * alinéa [0107]; exemple 14 *	11-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C01G H01M B02C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 juillet 2012		King, Ruth	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1160847 FA 758380**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-07-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1775786	A1	18-04-2007	AT 480875 T	15-09-2010
			AU 2003250654 A1	02-02-2004
			CA 2394056 A1	12-01-2004
			EP 1520309 A2	06-04-2005
			EP 1775786 A1	18-04-2007
			ES 2350942 T3	28-01-2011
			JP 4597666 B2	15-12-2010
			JP 2005533373 A	04-11-2005
			US 2006115732 A1	01-06-2006
			US 2010047692 A1	25-02-2010
			WO 2004008560 A2	22-01-2004
EP 0938148	A1	25-08-1999	CN 1236351 A	24-11-1999
			CN 1236492 A	24-11-1999
			EP 0937684 A1	25-08-1999
			EP 0938148 A1	25-08-1999
			JP 4016429 B2	05-12-2007
			JP 4022265 B2	12-12-2007
			TW 381357 B	01-02-2000
			US 6120938 A	19-09-2000
			US 6139815 A	31-10-2000
			WO 9903784 A1	28-01-1999
			WO 9904442 A1	28-01-1999
FR 2941875	A1	13-08-2010	EP 2396841 A1	21-12-2011
			FR 2941875 A1	13-08-2010
			US 2012135291 A1	31-05-2012
			WO 2010092044 A1	19-08-2010
DE 102008050692	A1	08-04-2010	CA 2738853 A1	15-04-2010
			CN 102186775 A	14-09-2011
			DE 102008050692 A1	08-04-2010
			EP 2349931 A1	03-08-2011
			JP 2012505137 A	01-03-2012
			KR 20110069128 A	22-06-2011
			TW 201024222 A	01-07-2010
			US 2011217593 A1	08-09-2011
WO 2010040516 A1	15-04-2010			
US 2008285211	A1	20-11-2008	AT 449035 T	15-12-2009
			AU 2141002 A	18-06-2002
			CA 2327370 A1	05-06-2002
			CA 2428090 A1	13-06-2002
			DK 1339642 T3	15-03-2010
			EP 1339642 A2	03-09-2003
			ES 2337026 T3	20-04-2010

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1160847 FA 758380**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-07-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		JP 4790204 B2	12-10-2011
		JP 2005504693 A	17-02-2005
		JP 2010280560 A	16-12-2010
		PT 1339642 E	03-02-2010
		US 2004202934 A1	14-10-2004
		US 2007243467 A1	18-10-2007
		US 2008285211 A1	20-11-2008
		US 2012135311 A1	31-05-2012
		WO 0246101 A2	13-06-2002
