

(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
17 août 2006 (17.08.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/085036 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01G 45/00 (2006.01) **H01M 4/50** (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01) **H01M 4/52** (2006.01)
H01M 4/48 (2006.01)

(74) Mandataire : **LEHU, Jean**; BREVATOME, 3, rue du
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/050120

(22) Date de dépôt international :
10 février 2006 (10.02.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0550406 11 février 2005 (11.02.2005) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR];
31-33 rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **JOUAN-
NEAU, Séverine** [FR/FR]; Le Replat, F-38210 Saint
Quentin sur Isère (FR). **LE CRAS, Frédéric** [FR/FR];
Combe Bougey, F-38470 Notre-Dame-De-L'Osier (FR).
BOURBON, Carole [FR/FR]; Les Fourcoules, F-38590
Saint Michel de Saint-Geoirs (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

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 MODIFICATION OF A LITHIATED OXIDE COMPRISING AT LEAST ONE TRANSITION METAL
POSITIVE ELECTRODE COMPRISING SAID OXIDE AND LITHIUM BATTERY

(54) Titre : PROCÉDE DE MODIFICATION D'UN OXYDE LITHIE COMPRENANT AU MOINS UN METAL DE TRANSI-
TION, ELECTRODE POSITIVE COMPRENANT CET OXYDE ET ACCUMULATEUR AU LITHIUM

(57) Abstract: The invention relates to a chemical modification method for a lithiated oxide comprising at least one transition metal,
successively using the following steps: a step for bringing said oxide into contact with an aqueous solution containing phosphate
ions, a step for separation of said oxide from the aqueous solution and a step for drying of said oxide. The invention further relates
to use of the modified oxide as active material for a positive electrode of a lithium battery.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à procédé de modification chimique d'un oxyde lithié comprenant au moins un métal de
transition, comprenant successivement : - une étape de mise en contact dudit oxyde avec une solution aqueuse comprenant des ions
phosphate ; - une étape de séparation dudit oxyde de la solution aqueuse ; - une étape de séchage dudit oxyde. Utilisation de l'oxyde
modifié de métal de transition lithié comme matériau actif d'électrode position pour accumulateur au lithium.

WO 2006/085036 A1

**PROCEDE DE MODIFICATION D'UN OXYDE LITHIE COMPRENANT AU
MOINS UN METAL DE TRANSITION, ELECTRODE POSITIVE
COMPRENANT CET OXYDE ET ACCUMULATEUR AU LITHIUM**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé de modification chimique d'un oxyde lithié comprenant au moins un métal de transition lithié, cet oxyde
10 lithié pouvant être utilisé avantageusement comme matériau actif d'électrode, et plus particulièrement comme matériau actif d'électrode positive pour accumulateur au lithium.

L'invention a également trait à une
15 électrode positive pour accumulateur au lithium, comprenant un tel matériau.

L'invention concerne enfin les accumulateurs au lithium comprenant une électrode positive comprenant un tel matériau.

20 Le domaine général de l'invention est donc celui des accumulateurs au lithium.

Les accumulateurs au lithium ont fait l'objet de nombreux développements du fait de leurs bons résultats obtenus en matière de tension, de
25 densités d'énergie massique et volumique, par rapport aux accumulateurs au plomb ou encore du type Nickel-Cadmium (Ni-Cd) ou Nickel-Hydrure métallique (Ni-MH).

De part ces caractéristiques très attractives, les accumulateurs au lithium trouvent leur
30 application dans de nombreux domaines, notamment dans l'alimentation des systèmes embarqués de faible

épaisseur, comme les cartes de crédit, les étiquettes intelligentes, dans l'alimentation des téléphones mobiles ou encore dans l'alimentation des véhicules électriques.

5 **ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE**

Les accumulateurs au lithium fonctionnent sur le principe d'insertion-désinsertion (ou intercalation-désintercalation) du lithium sur au moins une électrode.

10 Plus précisément, à chaque charge ou décharge de l'accumulateur, du lithium sous forme ionique (Li^+) est échangé entre les électrodes positive et négative. La quantité d'énergie échangée (fournie par l'accumulateur en décharge ou fournie à
15 l'accumulateur en charge) à chaque charge ou décharge est exactement proportionnelle à la quantité de lithium qu'il est possible d'échanger au cours de la réaction électrochimique.

Les matériaux actifs d'électrode positive
20 sont généralement des céramiques oxydes à base de lithium, telles que LiCoO_2 , LiNiO_2 et LiMn_2O_4 ou encore des oxydes plus complexes tels que $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Le phénomène d'insertion-désinsertion du lithium dans ces matériaux intervient à des potentiels de fonctionnement
25 par rapport au lithium métallique de l'ordre de 4 V ou plus. Dans cette gamme de potentiel, il a été constaté une oxydation de l'électrolyte organique avec lequel le matériau actif d'électrode positive est en contact, ce d'autant plus que la surface de contact entre le
30 matériau et l'électrolyte est importante. Ce phénomène d'oxydation entraîne une durée de vie limitée de

l'accumulateur et notamment une diminution de la capacité de décharge après un certain nombre de cycles de charge-décharge de l'accumulateur.

Pour limiter ce phénomène d'oxydation de l'électrolyte, deux alternatives peuvent être envisagées.

La première alternative peut consister à diminuer la surface spécifique du matériau actif en augmentant la taille des particules dudit matériau. Toutefois, cette alternative n'est pas intéressante, dans la mesure où elle peut entraîner une diminution des capacités délivrées par l'accumulateur, notamment pour de fortes densités de courant appliquées.

Une deuxième alternative peut consister à minimiser le contact direct entre les particules de matériau actif et l'électrolyte, en élaborant une interface protectrice entre lesdites particules et l'électrolyte.

C'est ainsi que dans l'article paru dans Electrochimica Acta 48 (2003) 503-506, il a été proposé de revêtir les particules de matériau actif d'électrode positive, en l'occurrence $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, à l'aide de nanoparticules de ZnO . Les auteurs de cet article ont pu démontrer qu'un accumulateur au lithium comprenant le matériau ainsi modifié conserve sa capacité nominale après 50 cycles alors que le même matériau non modifié perd 90 % de sa capacité nominale après seulement 30 cycles. Toutefois, bien qu'amointri, le phénomène de dégradation de l'électrolyte par oxydation subsiste.

Les Inventeurs se sont fixé comme objectif d'obtenir un accumulateur au lithium présentant une

capacité de décharge relativement stable après un nombre de cycles charge-décharge élevé.

Les Inventeurs ont découvert, de manière surprenante, qu'en appliquant un traitement spécifique
5 au matériau actif de l'électrode positive, les accumulateurs incorporant le matériau ainsi traité présentent une stabilité de leurs capacités de décharge en fonction du nombre de cycles de charge-décharge.

Le but de l'invention est donc de fournir
10 un procédé de modification chimique d'un oxyde lithié comprenant au moins un métal de transition utilisable comme matériau actif d'électrode positive, permettant l'obtention d'un oxyde susceptible de limiter le phénomène d'oxydation de l'électrolyte avec lequel il
15 est en contact.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ce but est atteint par un procédé de modification chimique d'un oxyde lithié comprenant au moins un métal de transition, comprenant
20 successivement :

- une étape de mise en contact dudit oxyde avec une solution aqueuse comprenant des ions phosphate ;
- une étape de séparation dudit oxyde de
25 la solution aqueuse ;
- une étape de séchage dudit matériau.

Le procédé de l'invention se distingue des procédés de l'art antérieur, par le fait qu'il consiste
30 en une modification chimique de l'oxyde de métal de

transition et non en un simple dépôt sur cet oxyde, comme c'est le cas de l'art antérieur.

Le procédé de l'invention est de mise en œuvre simple, dans la mesure où il fait appel à des réactifs usuels (en l'occurrence, une solution aqueuse comprenant des ions phosphate) et ne nécessite pas de traitement thermique à très haute température comme c'est le cas des procédés de l'art antérieur.

Ainsi, le procédé de l'invention comprend donc tout d'abord une première étape comprenant la mise en contact d'un oxyde lithié comprenant au moins un métal de transition avec une solution aqueuse comprenant des ions phosphate.

On précise que l'étape de mise en contact est réalisée avantageusement pendant une durée appropriée, pour permettre la modification chimique en surface de l'oxyde lithié.

La mise en contact est réalisée, de préférence, sous agitation pendant une durée pouvant aller de 15 minutes à 4 semaines, de préférence de 12 heures à 48 heures.

Selon l'invention, la solution aqueuse comprenant des ions phosphate peut être une solution de dihydrogénophosphate de lithium (LiH_2PO_4), une solution d'hydrogénophosphate de diammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). La solution aqueuse peut comprendre une concentration en ions phosphate allant de 0,025 à 1 mol/L, par exemple égale à 0,1 mol/L.

Cette étape de mise en contact peut être réalisée sous chauffage, par exemple à une température allant jusqu'à 70°C.

L'oxyde lithié comprenant au moins un métal de transition comprend avantageusement du nickel, du manganèse, du fer, du cuivre, du chrome et/ou du cobalt et éventuellement un ou plusieurs éléments choisis
5 parmi Na, Ca, Sr, K, Mg, Nb, Al, Zr, V, Zn, Si, Mo et Ti.

Les oxydes susceptibles d'être utilisés dans le cadre de ce procédé peuvent être choisis notamment parmi LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Un oxyde
10 particulièrement intéressant est $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

Ils se présentent avantageusement sous forme de poudre, notamment une poudre présentant avantageusement une taille de particules allant de 5 à 10 micromètres et une surface spécifique allant de 1 à
15 $2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les oxydes utilisés dans l'étape de mise en contact peuvent être disponibles commercialement mais peuvent être également préparés préalablement. Les techniques de préparation de tels oxydes sont bien
20 connues de l'homme du métier. On peut citer, parmi les techniques de préparation connue, la technique sol-gel telle que décrite dans Electrochemica Acta 48 (2003) 503-506.

Après cette étape de mise en contact,
25 l'oxyde lithié modifié est séparé de la solution aqueuse comprenant des ions phosphate. Cette étape de séparation peut être mise en œuvre par toutes techniques de séparation liquide/solide.

Parmi les techniques de séparation pouvant
30 être mises en œuvre dans le cadre de ce procédé, on peut citer la filtration, la centrifugation.

Une fois séparé de la solution aqueuse, l'oxyde lithié modifié ainsi peut être amené à subir une ou plusieurs étapes de rinçage avec de l'eau, de préférence ultra pure, et/ou avec un alcool
5 aliphatique, tel que l'éthanol.

Après l'étape de séparation et l'éventuelle étape de rinçage, l'oxyde subit une étape de séchage, par exemple, en plaçant l'oxyde dans une étuve à une température de 50 à 100°C, par exemple à 60°C.
10 Avantageusement, l'oxyde subit au final, afin de finaliser l'étape de séchage, une étape de traitement thermique à une température allant de 100 à 500°C, par exemple 350°C pendant une durée allant de 2 à 5 heures.

L'invention a également trait à l'oxyde
15 lithié modifié comprenant au moins un métal de transition susceptible d'être obtenu par le procédé décrit ci-dessus.

Un tel oxyde lithié comprenant au moins un métal de transition se distingue des composés de l'art
20 antérieur par le fait qu'il comporte des groupements PO_4 liés en surface aux atomes de métal constitutifs de l'oxyde. Il présente donc une composition chimique modifiée en surface par rapport à un oxyde lithié non traité.

25 L'oxyde lithié comprenant au moins un métal de transition, une fois incorporé dans un matériau d'électrode positive d'accumulateur au lithium, protège l'électrolyte, avec lequel il est en contact, du phénomène d'oxydation et permet ainsi la mise en œuvre,
30 dans l'accumulateur, d'un nombre de cycles charge-

décharge élevé sans diminution notable de la capacité de décharge.

Comme mentionné précédemment, cet oxyde est
5 destiné tout particulièrement à entrer dans la constitution de l'électrode positive d'un accumulateur au lithium.

Ainsi, l'invention a trait à l'utilisation d'un oxyde lithié modifié comprenant au moins un métal
10 de transition décrit ci-dessus en tant que matériau actif d'électrode, plus précisément en tant que matériau actif d'électrode positive.

L'invention concerne en outre une électrode comprenant comme matériau actif l'oxyde lithié tel
15 qu'il est décrit ci-dessus.

L'oxyde modifié peut se retrouver, selon l'invention, sous forme de particules, de préférence de nanoparticules, dispersées dans une matrice conductrice de l'électricité.

20 Cette matrice conductrice de l'électricité comprend généralement un additif conducteur de l'électricité et un liant organique.

Parmi les additifs conducteurs de l'électricité susceptibles d'être utilisés, on peut
25 citer le carbone.

Parmi les liants organiques susceptibles d'être utilisés, on peut citer des polymères organiques choisis parmi :

- les polyéthers ;
- 30 - les polyesters ;

- les polymères résultant de la polymérisation du méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, le fluorure de vinylidène et les mélanges de ceux-ci.

5

L'invention est relative enfin à un accumulateur au lithium comprenant au moins une cellule comprenant :

- une électrode positive comprenant un oxyde lithié modifié comprenant au moins un métal de transition tel que défini précédemment ;

- une électrode négative ;
- un électrolyte conducteur d'ions lithium disposé entre ladite électrode positive et ladite électrode négative.

L'électrode négative peut être, par exemple, de manière classique soit une électrode négative comprenant un composé d'insertion du lithium à base de carbone ou un oxyde métallique lithié (dans le cas des accumulateurs appartenant à la filière lithium-ion) soit une électrode négative en lithium ou en alliage de lithium tel que des alliages avec Sn, Si, Ge, Al (dans le cas des accumulateurs appartenant à la filière lithium-métal).

Généralement, l'électrolyte se présente sous forme d'électrolyte liquide imprégnant un matériau poreux.

L'électrolyte liquide comporte généralement un solvant choisi dans un groupe constitué par les

carbonates, les éthers et les mélanges de ceux-ci, et un sel de lithium dissous dans ce solvant.

A titre d'exemples de carbonate, on peut citer le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le diméthylcarbonate ou le diéthylcarbonate.

A titre d'exemples d'éther, on peut citer le diméthoxyéthane, le dioxolane, le dioxane.

Comme sel de lithium, on peut citer LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$.

Pour un même nombre de cycles de charge-décharge, les accumulateurs au lithium comprenant un oxyde modifié selon l'invention présentent une perte en capacité de décharge beaucoup moins importante que les accumulateurs comprenant un oxyde non modifié. Les accumulateurs au lithium selon l'invention, présentent une plus longue durée de vie et sont de ce fait économiquement plus attractifs.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples qui suivent, donnés à titre illustratif et non limitatif en référence aux dessins annexés.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 est un graphique représentant l'évolution de la capacité de décharge C (exprimée en mA.h/g) en fonction du nombre de cycles N.

La figure 2 est un graphique représentant le pourcentage de perte en capacité de décharge (en échelle logarithmique) par cycle (%) en fonction du temps de séjour t (en minutes) d'un oxyde $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ dans une solution de LiH_2PO_4 .

La figure 3 est un graphique représentant l'évolution de la capacité de décharge C (exprimée en mA.h/g) en fonction du nombre de cycles N pour un oxyde ayant séjourné dans une solution de LiH_2PO_4 pendant 48 heures.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Les exemples suivants illustrent la modification chimique d'un oxyde lithié comprenant au moins un métal de transition selon le procédé de l'invention et la mise en œuvre des oxydes ainsi modifiés dans un accumulateur au lithium comme matériau actif d'électrode positive.

EXEMPLE 1

15

Du $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ est préparé par mélange intime de carbonate de lithium, de nickel et de manganèse mélangés dans des proportions stoechiométriques, suivi d'un traitement thermique (10 heures à 900°C) et d'un lent refroidissement ($1^\circ/\text{min}$).

Un gramme de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ préalablement préparé est plongé dans 50 mL d'une solution aqueuse 0,1 M de LiH_2PO_4 et placé sous agitation pendant 48 heures à température ambiante.

Après centrifugation et rinçages successifs à l'eau puis à l'éthanol, un séchage à 60°C durant un week-end est réalisé. Un traitement thermique à 350°C pendant trois heures est enfin effectué.

30 EXEMPLE 2.

Un gramme de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ préalablement préparé à 900°C est plongé dans 50 mL d'une solution aqueuse 0,1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et placé sous agitation pendant 24 heures à température ambiante.

- 5 Après centrifugation et rinçages successifs à l'eau puis à l'éthanol, un séchage à 60°C durant un week-end est réalisé. Un traitement thermique à 350°C pendant trois heures est enfin effectué.

10 EXEMPLE 3

L'oxyde modifié de métal de transition lithié préparé dans l'exemple 1 est incorporé dans un accumulateur lithium-métal comprenant :

15

* une électrode négative constituée d'un disque de lithium (diamètre 16 mm, épaisseur 130 microns) déposé sur un disque de nickel servant de collecteur de courant ;

20

* une électrode positive constituée d'un disque de 14 mm prélevé sur un film composite de 50 microns d'épaisseur comprenant l'oxyde de l'invention préparé selon l'exemple 1 (80% en masse), du noir de carbone (8% en masse) comme matériau conducteur et de l'hexafluorure de polyvinylidène (12% en masse) comme liant, le tout étant déposé sur un collecteur de courant en aluminium (feuille de 25 microns d'épaisseur) ; et

25

* un séparateur imbibé de l'électrolyte liquide LiPF_6 1M en solution dans du carbonate de propylène.

30

A 25°C, cet accumulateur délivre une capacité de 137 mAh/g, relativement stable en cyclage à C/5, comme le met en évidence l'exemple 7 ci-dessous.

5 EXEMPLE 4

L'oxyde modifié de métal de transition lithié préparé dans l'exemple 2 est incorporé dans un accumulateur lithium-métal comprenant :

10 * une électrode négative composite comprenant le matériau actif $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (80% en masse), du noir de carbone (8% en masse) comme matériau conducteur de l'électricité et de l'hexafluorure de polyvinylidène (12% en masse) comme liant organique, le tout étant
15 déposé sur un collecteur de courant en aluminium ;

* une électrode positive composite comprenant l'oxyde décrit dans l'invention, préparé selon l'exemple 2, les autres constituants étant conformes à ceux décrits dans l'exemple 3; et

20 * un séparateur imbibé d'électrolyte liquide constitué de LiPF_6 1M en solution dans du carbonate de propylène. Les performances sont semblables à celles décrites dans l'exemple 3.

25 EXEMPLE 5

Cet exemple vise à démontrer l'évolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles charge-décharge que subissent des accumulateurs au
30 lithium comportant une électrode positive à base de

$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ modifié ou non selon le procédé de l'invention.

Pour ce faire, dans un premier temps, différents oxydes modifiés ont été préparés selon l'exemple 1 en faisant varier le temps de contact avec la solution aqueuse de LiH_2PO_4 (respectivement 15 minutes, 1 heure, 1 heure 50, 5 heures, 24 heures et 48 heures).

Les oxydes ainsi modifiés sont incorporés chacun dans un accumulateur de lithium conformément à l'exemple 3.

Parallèlement, un accumulateur comprenant un oxyde de métal de transition lithié non modifié a été également préparé selon le même mode opératoire que l'exemple 3.

Chaque accumulateur comportant un oxyde modifié ou non est soumis à une succession de cycles charge-décharge en régime C/5 (charge et décharge durant 5 heures). A chaque fin de cycle, il est procédé à une mesure de la capacité de décharge de l'accumulateur. Les résultats sont regroupés sur la figure 1.

Il apparaît clairement à la vue de cette figure que :

- un accumulateur au lithium comportant un oxyde modifié conforme à l'invention présente une diminution de sa capacité de décharge en fonction du nombre de cycles plus faible qu'un accumulateur comportant un oxyde non modifié ;

- la diminution de la capacité de décharge est d'autant plus faible que l'oxyde modifié incorporé dans l'accumulateur a été mis en contact avec une solution aqueuse de LiH_2PO_4 plus longtemps ;

5 - un accumulateur comportant un oxyde modifié conforme à l'invention (temps de contact avec la solution aqueuse de LiH_2PO_4 de 48 heures) présente une quasi stabilité de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles.

10 On peut noter également que le temps de séjour de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ dans LiH_2PO_4 n'affecte pas en soi la valeur de la capacité nominale (c'est-à-dire la capacité initiale).

15 EXEMPLE 6

Cet exemple met en évidence la perte en capacité de décharge par cycle de charge-décharge pour des accumulateurs au lithium comportant du $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ modifié ou non.

20

Pour ce faire, dans un premier temps, différents oxydes modifiés selon l'invention ont été préparés selon l'exemple 1 en faisant varier le temps de contact avec la solution aqueuse de LiH_2PO_4 (respectivement 15 minutes, 1 heure, 5 heures, 24 heures, 48 heures).

25

Les oxydes modifiés ou non sont incorporés chacun dans un accumulateur de lithium conformément au mode opératoire de l'exemple 3.

30

Chaque accumulateur comportant un oxyde modifié ou non donné est soumis à une succession de cycles charge-décharge au régime C/5. A la fin de chaque cycle, il est procédé à une mesure de la
5 capacité de décharge (en mA.h/g). On détermine ensuite pour chacun des accumulateurs la perte moyenne de capacité de décharge par cycle.

Les résultats sont regroupés sur la figure 2.

10

Il ressort de cette figure que des accumulateurs au lithium comportant comme matériau actif d'électrode positive un oxyde modifié conformément à l'invention présente une perte de
15 capacité de décharge par cycle plus faible que les accumulateurs au lithium comportant comme matériau actif d'électrode positive un oxyde non modifié.

Plus précisément, un accumulateur au lithium comportant $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ non modifié présente
20 une perte moyenne de capacité de décharge par cycle de l'ordre de 1% alors qu'un accumulateur au lithium comportant du $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ modifié (temps de contact avec LiH_2PO_4 supérieur ou égal à 300 minutes) présente une perte moyenne de capacité de décharge par cycle
25 inférieure à 0,1%.

EXEMPLE 7

Cet exemple détermine la perte en capacité
30 de décharge par cycle pour un accumulateur de l'exemple

3 (comprenant $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ modifié par un temps de contact de 48 heures avec LiH_2PO_4).

Pour ce faire, l'accumulateur de l'exemple 3 est soumis successivement à 90 cycles de charge/décharge au régime C/5 et il est procédé à la fin de chaque cycle à la mesure de la capacité de décharge.

Les résultats sont regroupés sur la figure 3.

10 L'on peut constater à la vue de cette figure que la capacité de décharge diminue très faiblement.

Il a été mis en évidence que la perte de capacité de décharge par cycle était en moyenne de 15 0,044 %.

REVENDICATIONS

1. Procédé de modification chimique d'un oxyde lithié comprenant au moins un métal de transition, comprenant successivement :
- une étape de mise en contact dudit oxyde avec une solution aqueuse comprenant des ions phosphate ;
 - une étape de séparation dudit oxyde de la solution aqueuse ;
 - une étape de séchage dudit oxyde.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de mise en contact est réalisée sous agitation pendant une durée pouvant aller de 15 minutes à 4 semaines.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la solution aqueuse comprenant des ions phosphate est une solution de dihydrogénophosphate de lithium (LiH_2PO_4) ou une solution d'hydrogénophosphate de diammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la solution aqueuse comprenant des ions phosphate présente une concentration en ions phosphate allant de 0,025 à 1 mol.L^{-1} .
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxyde de

métal de transition lithié comprend du nickel, du manganèse, du fer, du cuivre, du chrome et/ou du cobalt.

5 6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel l'oxyde de métal de transition lithié comprend, en outre, un ou plusieurs éléments choisis parmi Na, Ca, Sr, K, Mg, Nb, Al, Zr, V, Zn, Si, Mo, Ti.

10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'oxyde de métal de transition lithié est choisi parmi LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxyde de métal de transition lithié se présente sous forme de poudre.

20 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la poudre présente une taille de particules allant de 5 à 10 micromètres et une surface spécifique allant de 1 à 2 m^2/g .

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de séparation est effectuée par centrifugation.

30 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de

séchage est mise en œuvre dans un étuve à une température allant de 50 à 100°C.

12. Procédé selon l'une quelconque des
5 revendications précédentes, comprenant, en outre, une étape de traitement thermique à une température allant de 100 à 500°C.

13. Oxyde lithié modifié comprenant au
10 moins un métal de transition susceptible d'être obtenu par le procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. Utilisation de l'oxyde lithié modifié
15 tel que défini selon la revendication 13 en tant que matériau actif d'électrode.

15. Electrode comprenant comme matériau
actif un oxyde lithié modifié tel que défini à la
20 revendication 13.

16. Electrode selon la revendication 15,
qui est une électrode positive.

25 17. Accumulateur au lithium comprenant au moins une cellule comprenant :

- une électrode positive comprenant un
oxyde lithié modifié tel que défini à la revendication
30 13 ;

- une électrode négative ;

- un électrolyte conducteur d'ions lithium disposé entre ladite électrode positive et ladite électrode négative.

1 / 2

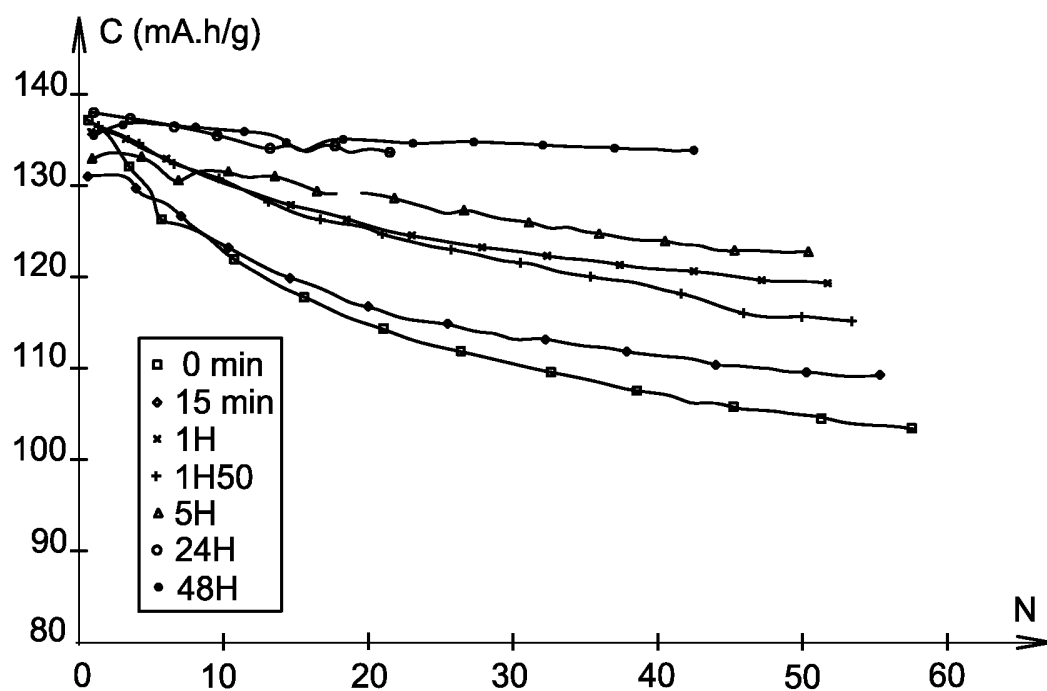


FIG. 1

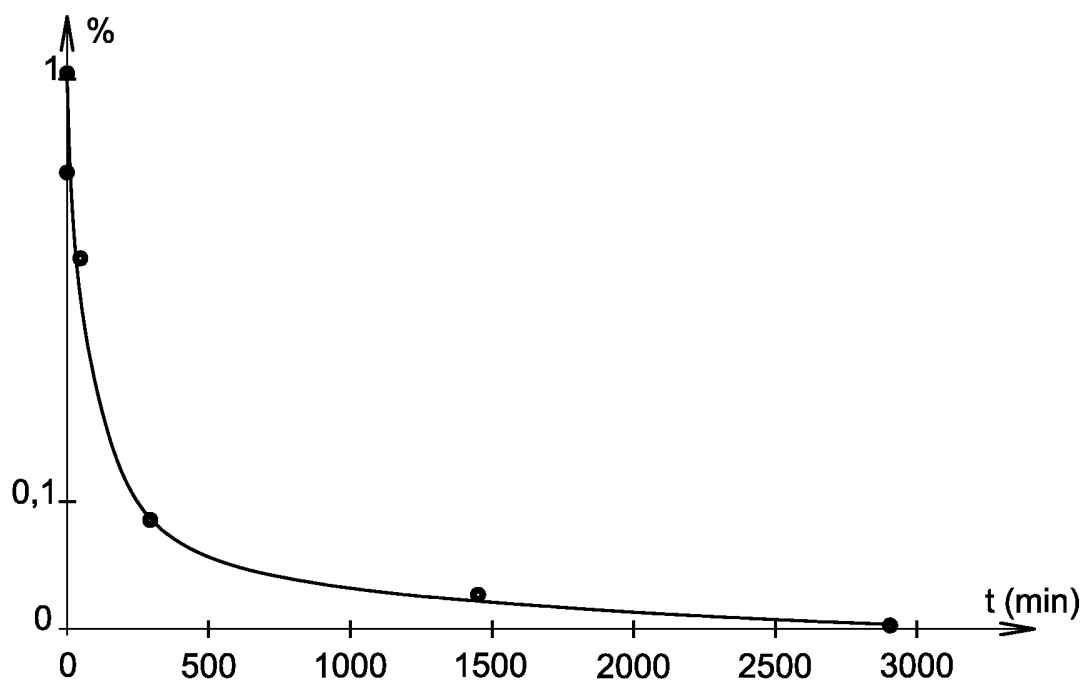


FIG. 2

2 / 2

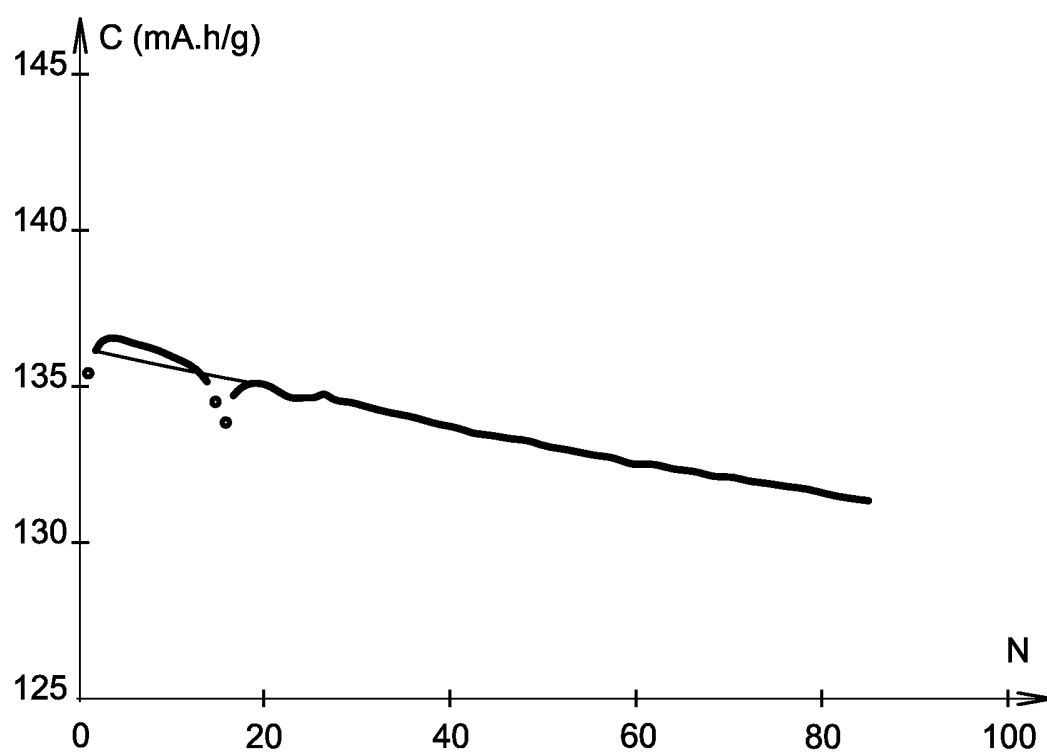


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/050120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01G45/00 C01G51/00 H01M4/48 H01M4/50 H01M4/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2003 338321 A (CENTRAL RES INST OF ELECTRIC POWER IND; NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED), 28 November 2003 (2003-11-28) abstract ----- --/--	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 2006

Date of mailing of the international search report

30/05/2006

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/050120

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SUN Y-K ET AL: "Surface structural change of ZnO-coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel as 5 V cathode materials at elevated temperatures" ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 48, no. 5, 15 January 2003 (2003-01-15), pages 503-506, XP004401302 ISSN: 0013-4686 cited in the application the whole document -----	1-17
A	A. EFTEKHARI: "Improving Cyclybility of 5V Cathodes by Electrochemical Surface Modification" CHEMISTRY LETTERS, vol. 33, no. 5, 2004, pages 616-617, XP002355418 the whole document -----	1-17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2003 308842 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD), 31 October 2003 (2003-10-31) abstract -----	1-17
A	US 2004/206938 A1 (BARKER JEREMY ET AL) 21 October 2004 (2004-10-21) the whole document -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/050120

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2003338321 A	28-11-2003	NONE	
JP 2003308842 A	31-10-2003	NONE	
US 2004206938 A1	21-10-2004	CA 2521366 A1 EP 1618066 A1 US 2006091363 A1 WO 2004092065 A1	28-10-2004 25-01-2006 04-05-2006 28-10-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050120

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01G45/00 C01G51/00 H01M4/48 H01M4/50 H01M4/52		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01G H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 décembre 2003 (2003-12-05) & JP 2003 338321 A (CENTRAL RES INST OF ELECTRIC POWER IND; NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED), 28 novembre 2003 (2003-11-28) abrégé ----- -/--	1-17
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *G* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
18 mai 2006	30/05/2006	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patenilaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Siebel, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050120

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	SUN Y-K ET AL: "Surface structural change of ZnO-coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel as 5 V cathode materials at elevated temperatures" ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 48, no. 5, 15 janvier 2003 (2003-01-15), pages 503-506, XP004401302 ISSN: 0013-4686 cité dans la demande le document en entier -----	1-17
A	A. EFTEKHARI: "Improving Cyclybility of 5V Cathodes by Electrochemical Surface Modification" CHEMISTRY LETTERS, vol. 33, no. 5, 2004, pages 616-617, XP002355418 le document en entier -----	1-17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 décembre 2003 (2003-12-05) & JP 2003 308842 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD), 31 octobre 2003 (2003-10-31) abrégé -----	1-17
A	US 2004/206938 A1 (BARKER JEREMY ET AL) 21 octobre 2004 (2004-10-21) le document en entier -----	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050120

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2003338321 A	28-11-2003	AUCUN	
JP 2003308842 A	31-10-2003	AUCUN	
US 2004206938 A1	21-10-2004	CA 2521366 A1	28-10-2004
		EP 1618066 A1	25-01-2006
		US 2006091363 A1	04-05-2006
		WO 2004092065 A1	28-10-2004