



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2005/07/28
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2006/03/02
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2013/12/24
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2007/01/29
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2005/050627
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2006/021714
(30) Priorité/Priority: 2004/07/30 (FR0451742)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 4/38* (2006.01),
H01M 4/134 (2010.01), *H01M 10/0525* (2010.01)

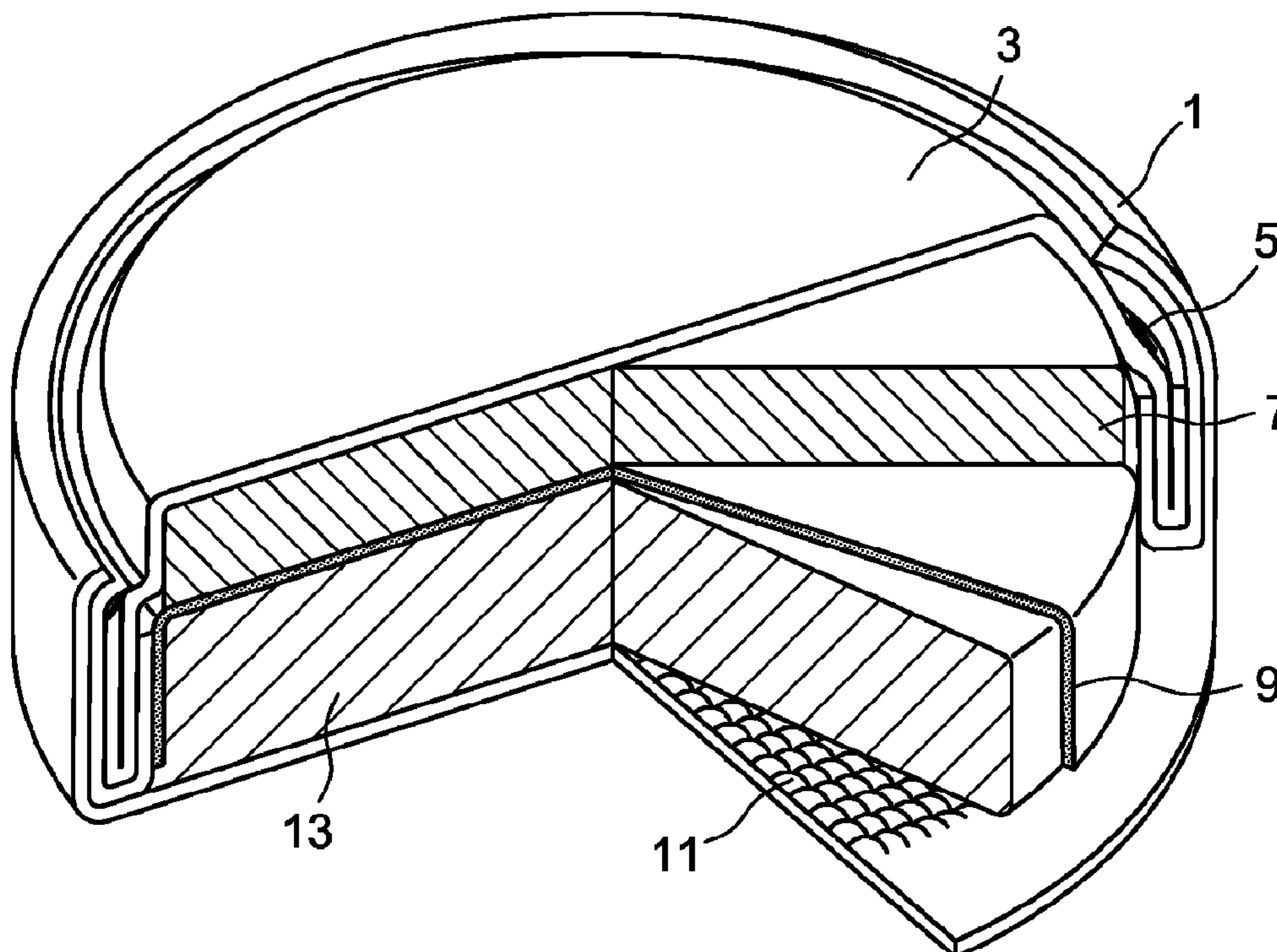
(72) Inventeurs/Inventors:
JUMAS, JEAN-CLAUDE, FR;
LIPPENS, PIERRE-EMMANUEL, FR;
OLIVIER-FOURCADE, JOSETTE, FR;
ROBERT, FLORENT, FR;
WILLMANN, PATRICK, FR

(73) Propriétaires/Owners:
CENTRE NATIONAL D'ETUDES SPATIALES, FR;
UNIVERSITE MONTPELLIER II, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE, FR

(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : MATERIAU COMPOSITE D'ELECTRODE NEGATIVE, PROCEDE DE FABRICATION, ELECTRODE
NEGATIVE ET ACCUMULATEUR LITHIUM-ION

(54) Title: COMPOSITE NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL, PRODUCTION METHOD THEREOF, NEGATIVE
ELECTRODE AND LITHIUM-ION BATTERY



(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention se rapporte à un matériau d'électrode négative, à un procédé de fabrication de ce matériau, ainsi qu'à une électrode négative et à un accumulateur lithium-ion comprenant ce matériau. Le matériau de l'invention comprend une phase

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

active constituée d'un matériau M à base de Al, Si, Sn, Sb ou d'un mélange de ceux-ci, et une phase support constituée d'un matériau $XaYbOc$, où : O est un oxygène ; Y est un cation de degré d'oxydation $m = 3, 4, 5$ ou 6 ; X est un cation de degré d'oxydation $d = 1, 2, 3, 4$ ou 5, X assurant l'électroneutralité de $XaYbOc$; et où : c est tel que $2 \leq c \leq 10$; b est tel que $1 \leq b \leq 4$; et $a = (2c - bm)/d$. Une interface de composition mixte existe entre le matériau $XaYbOc$ et la phase active M, ladite interface étant constituée des éléments M, X, Y et O. $XaYbOc$ peut être par exemple BPO_4 . Le procédé de fabrication comprend un premier traitement thermique d'un mélange d'oxydes de X et de Y pour obtenir un matériau XYO_4 ; un refroidissement puis un broyage du matériau obtenu ; un mélange du matériau broyé avec M ; un deuxième traitement thermique du mélange obtenu pour obtenir ledit matériau de l'invention ; et un refroidissement dudit matériau.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
2 mars 2006 (02.03.2006)(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/021714 A3(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/38 (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/FR2005/050627(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, 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 : 28 juillet 2005 (28.07.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0451742 30 juillet 2004 (30.07.2004) FR(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : CEN-
TRE NATIONAL D'ETUDES SPATIALES [FR/FR]; 2,
Place Maurice Quentin, F-75001 PARIS (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), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, 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).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : JUMAS,
Jean-Claude [FR/FR]; 5 Avenue Joseph Arléry, F-34830
JACOU (FR). LIPPENS, Pierre-Emmanuel [FR/FR];
5 rue Paul Cézanne, F-34130 SAINT-AUNES (FR).
OLIVIER-FOURCADE, Josette [FR/FR]; 7 avenue
Joseph Arléry, F-34830 JACOU (FR). ROBERT, Florent
[FR/FR]; Domaine du Crouzal, F-34360 PARDAILHAN
(FR). WILLMANN, Patrick [FR/FR]; 5 Chemin Pinatel,
F-31450 MONTGISCARD (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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COMPOSITE NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL, PRODUCTION METHOD THEREOF, NEGATIVE ELEC-
TRODE AND LITHIUM-ION BATTERY(54) Titre : MATERIAU COMPOSITE D'ELECTRODE NEGATIVE, PROCEDE DE FABRICATION, ELECTRODE NEGA-
TIVE ET ACCUMULATEUR LITHIUM-ION(57) Abstract: The invention relates to a negative electrode material, a method of producing said material, a negative electrode and a lithium-ion battery comprising said material. The inventive material comprises an active phase comprising a material M based on Al, Si, Sn, Sb or a mixture thereof and a support phase comprising a material $X_aY_bO_c$, wherein: O is an oxygen; Y is a cation with a degree of oxidation (m) of 3, 4, 5 or 6; X is a cation with a degree of oxidation (d) of 1, 2, 3, 4 or 5, whereby X ensures the electroneutrality of $X_aY_bO_c$; and c is such that $2 = c = 10$; b is such that $1 = b = 4$; and $a = (2c - bm)/d$. According to the invention, a mixed composition interface exists between material $X_aY_bO_c$ and active phase M, said interface comprising elements M, X, Y and O. For example, $X_aY_bO_c$ can be BPO_4 . The inventive production method comprises the following steps consisting in: subjecting a mixture of oxides of X and Y to a first thermal treatment, in order to obtain material XYO_4 ; cooling and subsequently grinding the material obtained; mixing the ground material with M; subjecting the mixture thus obtained to a second thermal treatment, in order to obtain the inventive material; and cooling said material.(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un matériau d'électrode négative, à un procédé de fabrication de ce matériau, ainsi qu'à une électrode négative et à un accumulateur lithium-ion comprenant ce matériau. Le matériau de l'invention comprend une phase active constituée d'un matériau M à base de Al, Si, Sn, Sb ou d'un mélange de ceux-ci, et une phase support constituée d'un matériau $X_aY_bO_c$, où : O est un oxygène ; Y est un cation de degré d'oxydation $m = 3, 4, 5$ ou 6 ; X est un cation de degré d'oxydation $d = 1, 2, 3, 4$ ou 5 , X assurant l'électroneutralité de $X_aY_bO_c$; et où : c est tel que $2 \leq c \leq 10$; b est tel que $1 \leq b \leq 4$; et $a = (2c - bm)/d$. Une interface de composition mixte existe entre le matériau $X_aY_bO_c$ et la phase active M, ladite interface étant constituée des éléments M, X, Y et O. $X_aY_bO_c$ peut être par exemple BPO_4 . Le procédé de fabrication comprend un premier traitement thermique d'un mélange d'oxydes de X et de Y pour obtenir un matériau XYO_4 ; un refroidissement puis un broyage du matériau obtenu ; un mélange du matériau broyé avec M ; un deuxième traitement thermique du mélange obtenu pour obtenir ledit matériau de l'invention ; et un refroidissement dudit matériau.

WO 2006/021714 A3

WO 2006/021714 A3



**(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale:** 8 juin 2006

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**MATERIAU COMPOSITE D'ELECTRODE NEGATIVE, PROCEDE DE
FABRICATION, ELECTRODE NEGATIVE ET ACCUMULATEUR
LITHIUM-ION**

5 Domaine technique

La présente invention se rapporte à un matériau composite d'électrode négative, à un procédé de fabrication de ce matériau, ainsi qu'à une électrode négative et à un accumulateur lithium-ion comprenant ce
10 matériau.

En particulier, la présente invention se rapporte à un matériau d'électrode négative utilisable dans des accumulateurs lithium-ion rechargeables.

Dans la description ci-dessous, les
15 références entre crochets ([.]) renvoient à la liste des références après les exemples.

Art antérieur

Les matériaux d'électrodes négatives pour accumulateurs lithium-ion sont généralement des
20 matériaux à base de carbone.

Du fait des limites de capacité volumique et gravimétrique et de manière à limiter les risques liés à la formation de dendrites, un intérêt récent s'est porté vers d'autres matériaux.

25 Une attention particulière s'est par exemple portée sur les matériaux à base d'étain. Le mécanisme de base est la formation réversible de phases intermétalliques Li-Sn à bas potentiel, c'est-à-dire, généralement de 0,2 à 0,6 V par rapport au potentiel du
30 lithium métallique, qui permet en principe

l'intercalation et la désintercalation de lithium jusqu'à un maximum de 4,4 Li/Sn (molaire).

Malheureusement, les variations importantes de volume supérieures à 100 % du fait des réactions
5 liées à l'intercalation et la déintercalation limitent fortement les performances de l'électrode, ce qui empêche, par exemple l'utilisation d'électrodes constituées d'étain pur.

De manière à améliorer la stabilité
10 mécanique des électrodes en limitant les variations de volume, l'utilisation de petites particules d'étain obtenues par exemple par électrodéposition sur des substrats de cuivre a été proposée par J.O. Besenhard et al dans le document [1]. Cependant, l'épaisseur de
15 la couche de particules d'étain était trop mince pour être utilisable dans la pratique.

La plupart des matériaux à base d'étain sont formés à partir d'un composé électrochimiquement actif à base d'étain, dispersé dans une matrice
20 inactive limitant l'expansion du matériau actif. L'exemple le plus courant est l'oxyde composite amorphe à base d'étain (TCO) qui a été proposé par Fuji Photo Film CO., LTD décrit dans les documents [2] et [3]. La formule basique du TCO peut s'écrire SnM_xO_y dans
25 laquelle M est un élément métallique tel que B(III), Al(III) et P(V). Les centres électrochimiquement actifs sont les atomes de Sn(II) liés aux atomes d'oxygène et dispersés dans la matrice. L'insertion de lithium conduit d'abord à la transformation irréversible de
30 Sn(II) en Sn(0) suivie par la formation électrochimique

réversible des alliages Li-Sn avec une stoechiométrie maximale correspondant à $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$.

Ce mécanisme a été étudié par différentes techniques telle que la diffraction par rayons X décrite par exemple par I.A. Courney et al. dans le document [4] ; par résonance magnétique nucléaire (RMN) décrite par exemple par G.R. Goward et al. dans le document [5] ; et par spectroscopie Mössbauer décrite par exemple par J. Chouvin et al. dans le document [6].

Les capacités gravimétrique et volumique dépendent principalement de la composition de la matrice de verre, de la taille des particules et de la préparation du matériau d'électrode. Elles sont généralement plus importantes que celles des matériaux à base de carbone.

Les performances les meilleures semblent être 600 mAh/g et 2200 mAh/cm³ respectivement pour les capacités gravimétrique et volumique, comme indiqué dans Y. Idota et al. [3].

Cependant, ces matériaux ont une capacité irréversible d'environ 400 mAh/g à la première décharge, ce qui limite les performances des accumulateurs qui peuvent être fabriquées à partir de ces matériaux.

Il y a en fait deux problèmes principaux avec le TCO qui sont l'importante perte irréversible de capacité due à la réaction de Li avec Sn(II) donnant Sn(0) au cours du premier cycle de charge et la faible cyclabilité (nombre de cycles charge/décharge) en comparaison des anodes à base de carbone due à l'agrégation de l'étain comme décrit par I.A. Courney et al. [4].

D'autres essais sur des matériaux cristallins à base d'oxyde d'étain tels que SnO et SnO₂ ont été réalisés. Ils montrent les mêmes inconvénients avec une cyclabilité plus faible encore, comme cela est
5 rapporté par M. Winter et J.O. Besenhard dans le document [7].

Il existe donc un réel besoin de trouver de nouveaux matériaux d'électrode négative, utilisables notamment pour la fabrication d'accumulateurs lithium-
10 ion rechargeables, qui ne présentent pas les inconvénients précités des matériaux de l'art antérieur.

Exposé de l'invention

La présente invention se rapporte
15 précisément à un matériau d'électrode négative qui répond au besoin précité. En effet, le matériau de la présente invention présente notamment une bonne réversibilité, une perte en capacité au premier cycle faible et une excellente cyclabilité (nombre de cycles
20 charge/décharge).

Le matériau de la présente invention comprend une phase active constituée d'un matériau M à base de Al, Si, Sn, Sb ou d'un mélange de ceux-ci, et une phase support constituée d'un matériau X_aY_bO_c, dans
25 lequel :

O est un oxygène ;
Y est un cation de degré d'oxydation
m = 3, 4, 5 ou 6 ;
X est un cation de degré d'oxydation
30 d = 1, 2, 3, 4 ou 5, X assurant

l'électroneutralité de $X_aY_bO_c$; et dans laquelle :

c est tel que $2 \leq c \leq 10$;

b est tel que $1 \leq b \leq 4$; et

5 a = $(2c - bm) / d$;

une interface de composition mixte existant entre la phase active et la phase support, ladite interface étant constituée des éléments M, X, Y et O.

L'originalité de la présente invention
10 réside dans la nature du matériau d'électrode négative qui est constitué d'un matériau de formule $X_aY_bO_c$ constituant la phase support, électrochimiquement inactive, en interaction avec une phase active à base d'étain, et/ou de silicium et/ou d'aluminium et/ou
15 d'antimoine grâce à une interface de composition mixte issue des composants M et $X_aY_bO_c$. Cette interface de composition mixte génère une adhésion, c'est-à-dire qu'elle maintient une cohésion, entre la phase active M et la phase support $X_aY_bO_c$ et permet notamment
20 d'absorber les variations volumiques de la phase active. Elle confère en outre au matériau de l'invention ses propriétés particulières décrites dans la présente.

Dans la présente, on appelle « tenue en
25 cyclage » ou « cyclabilité » la propriété de conservation des capacités gravimétrique et volumique au cours de plusieurs cycles électrochimiques.

On appelle « Cycle électrochimique » un cycle qui comprend :

30 - une étape de décharge ; mouvement de l'électrode négative vers l'électrode

- positive d'ions Li^+ à l'intérieur de l'accumulateur dans l'électrolyte et d'électrons à l'extérieur de l'accumulateur; et
- 5 - une étape de charge ; mouvement de l'électrode positive vers l'électrode négative d'ions Li^+ à l'intérieur de l'accumulateur dans l'électrolyte et d'électrons à l'extérieur de
- 10 l'accumulateur.

On appelle « phase active » une phase cristalline ou amorphe dont un ou plusieurs éléments sont impliqués réversiblement dans la conversion d'énergie chimique en énergie électrique (réaction

15 électrochimique).

On appelle « interface » une phase cristalline ou amorphe située entre la phase active M et la phase inactive qui forme le matériau support $\text{X}_a\text{Y}_b\text{O}_c$.

20 On appelle « composition mixte » la composition impliquant les éléments de la phase active M et de la phase inactive $\text{X}_a\text{Y}_b\text{O}_c$.

On appelle « support » un réseau d'atomes qui n'est pas impliqué directement dans la conversion

25 électrochimique et qui supporte l'espèce active par l'intermédiaire de l'interface de composition mixte. Il s'agit d'une phase cristallisée ou amorphe.

On appelle « formateur de réseau anionique » un élément assurant l'ossature du réseau support par formation de liaisons à caractère plutôt

30 covalent avec l'oxygène.

On appelle « modificateur de réseau ou contre-ion » un élément modifiant la dimensionnalité du réseau support par formation de liaisons à caractère plutôt ionique. Le modificateur assure la compensation
5 de charge.

Dans la présente invention, X est de préférence un modificateur de réseau qui permet de modifier la dimensionnalité créant des liaisons ioniques non pontées avec l'oxygène et agissant sur la
10 conductivité ionique. X peut être un cation choisi par exemple parmi les éléments alcalins (par exemple Li^{I} , Na^{I}), les alcalino-terreux (par exemple Mg^{II} , Ca^{II}), les éléments de transition de degré d'oxydation compris entre 1 et 5 (tels que Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag),
15 les éléments p de degré d'oxydation 3 ou 5 (tels que B^{III} , Al^{III} , P^{V} , In^{III}) ou une combinaison de ces éléments.

Dans la présente invention, Y est de préférence un formateur de réseau agissant sur la conductivité électronique et qui assure la formation
20 dans le matériau de l'invention :

- (i) de complexes anioniques de formule $(\text{Y}_b\text{O}_c)^n$ à base d'unités tétraédriques YO_4 , où $n = bm - 2c \leq 0$ avec $1 \leq b \leq 4$, avec m, le degré d'oxydation de Y, égal à 3, 4, 5 ou 6, et
25 avec $2 \leq c \leq 10$; et/ou
- (ii) de réseaux continus mono- bi- ou tridimensionnels formés d'enchaînements infinis d'entités anioniques $(\text{Y}_b\text{O}_c)^n$, avec Y, b, c et n tels que définis précédemment.

Ces complexes et/ou réseaux peuvent donc être présents dans le matériau d'électrode négative de l'invention.

Selon l'invention, les complexes
5 tétraédriques peuvent être condensés selon la formule Y_bO_c avec $1 \leq b \leq 4$, et $2 \leq c \leq 10$. Il peut s'agir à titre d'exemple de YO_4 , Y_2O_7 , Y_3O_9 , Y_4O_{10} , ou d'un mélange de ceux-ci.

Selon l'invention, Y peut être choisi par
10 exemple parmi B^{III} , Al^{III} , Si^{IV} , Ge^{IV} , P^V , Sb^V , S^{VI} ou une combinaison de ces éléments.

Selon l'invention, M est tel que défini ci-dessus. Dans la présente, « M » est bien entendu compris comme M° , c'est-à-dire comme la forme
15 métallique du métal. Par « métal à base de », on entend « constitué de » (métal seul) ou « comprenant » (par exemple un alliage comprenant ce métal). A titre d'exemple non limitatif, lorsque M est Sn, alors X, Y, a, b et c peuvent être tels que : $X = B$, $Y = P$, $a = 1$,
20 $b = 1$, $c = 4$.

Selon l'invention, la proportion molaire $[M]/[X_aY_bO_c]$ dans le matériau d'électrode négative est de préférence comprise entre 0,1 et 100, généralement entre 0,1 et 10. Cette proportion molaire peut être par
25 exemple comprise entre 1 et 5 pour les matériaux de l'invention présentés à titre d'exemple.

Le matériau d'électrode négative de l'invention peut être par exemple un matériau comprenant une phase active M à base de Sn, Si ou Al ou
30 d'un mélange de ceux-ci en interaction avec une phase support BPO_4 , une interface de composition mixte

existant entre ces deux phases, ladite interface étant constituée des éléments M, B, P et O. Dans cet exemple, à titre illustratif uniquement, lorsque M est Sn, la proportion molaire $[M]/[BPO_4]$ est par exemple comprise
5 entre 1 et 5, par exemple de 2,5.

Selon l'invention, dans la phase active M, les éléments Al, Si, Sn et Sb peuvent être associés à du carbone dans une proportion molaire pouvant aller jusqu'à 1:1 (correspondant à $[C]/[M] \leq 1$). En effet les
10 inventeurs ont noté que la présence de carbone dans la phase active peut permettre d'améliorer les performances du matériau d'électrode négative de l'invention, notamment lorsque M est Si. Cet effet peut certainement être observé pour d'autres éléments que
15 Si.

La présente invention se rapporte également à un procédé de fabrication du matériau de l'invention, comprenant les étapes suivantes :

- mélange de précurseurs d'oxydes de X et de
20 Y ;
- premier traitement thermique du mélange de précurseurs d'oxydes de X et de Y afin d'obtenir le matériau $X_aY_bO_c$;
- refroidissement puis broyage du matériau
25 $X_aY_bO_c$ obtenu ;
- mélange du matériau $X_aY_bO_c$ broyé obtenu avec la phase active M ;
- deuxième traitement thermique réalisé sous
30 atmosphère non oxydante pour le matériau M et à une température inférieure à la température de fusion du matériau $X_aY_bO_c$ et

suffisamment élevée pour que le matériau M réagisse chimiquement avec $X_aY_bO_c$ pour former ladite interface entre ladite phase active et ladite phase support et obtenir ainsi ledit matériau d'électrode négative ;
5 et

- refroidissement dudit matériau d'électrode négative obtenu.

Dans ce procédé, X, Y, a, b, c et M sont
10 tels que définis ci-dessus.

Selon l'invention, le mélange de précurseurs d'oxydes de X et de Y peut être réalisé par simple mélange des poudres de ces précurseurs. Ces précurseurs peuvent être définis comme étant des
15 composés organiques et/ou minéraux susceptibles de former des liaisons ME-O-ME, où ME est un métal, par condensation ou hydrolyse/condensation (méthode sol-gel). On peut citer à titre d'exemple les carbonates (par exemple Li_2CO_3), les acétates $ME-(CH_3CO_2)_n$, les
20 hydroxydes (ME-OH), les chlorures (par exemple $AlCl_3$), les nitrates $Ca(NO_3)_2$, les silicates $Li_2Si_2O_5$, les ME-oxoalcoxydes (par exemple tel que $ME(OR)_n$ avec ME choisi par exemple parmi Al, Ti, Zn, et R = OH), le tétraéthoxysilane (TEOS), etc. Cette liste n'est
25 assurément pas exhaustive, mais l'homme du métier saura la compléter de manière évidente à partir des éléments fournis dans la présente description

Selon l'invention, le précurseur d'oxyde de X peut être par exemple B_2O_3 et et/ou H_3BO_3 , et le
30 précurseur d'oxyde de Y peut être par exemple P_2O_5 et/ou $NH_4H_2PO_4$. Dans ce cas, la phase support $X_aY_bO_c$ fabriquée

est BPO_4 et, dans le matériau de l'invention obtenu, l'interface de composition mixte est constituée des éléments M, B, P et O.

La proportion de chacun des oxydes dans le mélange de précurseurs est bien entendu la proportion stoechiométrique permettant d'obtenir le matériau $\text{X}_a\text{Y}_b\text{O}_c$ défini ci-dessus. Ces oxydes de X et de Y sont disponibles dans le commerce. Il peut s'agir par exemple dans le cas d'une phase support BPO_4 , de toutes les combinaisons entre d'une part B_2O_3 et H_3BO_3 et d'autre part P_2O_5 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sont utilisables.

Selon l'invention, le mélange de précurseurs des oxydes de X et Y peut être broyé, par exemple dans un mortier, afin d'homogénéiser le mélange.

Selon l'invention, le premier traitement thermique permet d'obtenir le matériau $\text{X}_a\text{Y}_b\text{O}_c$. Pour la mise en œuvre de ce traitement, le mélange peut être chauffé à une température de 100 à 1200°C. Par exemple, des essais sur BPO_4 ont montré pour ce matériau que la température du premier traitement thermique est de préférence comprise entre 300°C et 1000°C, avec une préférence entre 500°C et 800°C, pour obtenir une bonne cristallinité.

Le chauffage du mélange des précurseurs à la température choisie est de préférence réalisé après une montée en température comprise entre 1°C/minute à 20°C/minute, de préférence entre 1°C/minute et 5°C/minute. La montée en température est de préférence pas trop rapide afin d'éviter un dégagement brusque de NH_3 , par exemple pour un précurseur tel que $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, et

favoriser la réaction entre les précurseurs des oxydes de X et de Y.

Le mélange de précurseurs peut être maintenu à la température de traitement pendant une
5 durée de 2 à 12 heures. Par exemple dans le cas d'un précurseur tel que $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, il est maintenu à cette température de préférence pendant une durée minimale de 3 heures afin d'effectuer un possible dégagement de NH_3 et permettre une réaction complète entre les
10 précurseurs des oxydes de X et de Y. Une durée de 6 heures est par exemple suffisante pour une bonne homogénéisation du composé mais une durée supérieure peut être utilisée. Ainsi, par exemple, une durée de 3 à 6 heures apparaît avantageuse pour fabriquer un
15 matériau BPO_4 .

Le matériau $\text{X}_a\text{Y}_b\text{O}_c$ obtenu est ensuite refroidi, par exemple en le laissant à température ambiante.

Selon l'invention, l'étape suivante de
20 broyage matériau $\text{X}_a\text{Y}_b\text{O}_c$ est de préférence réalisée de manière à obtenir une granulométrie de taille micrométrique (microparticules) et/ou nanométrique (nanoparticules). Le broyage peut être un broyage mécanique (par exemple broyeur à boulets) ou manuel
25 (par exemple dans un mortier). Sont appelées microparticules des particules dont la taille est généralement comprise entre 0,1 et 100 μm . La taille des nanoparticules est généralement inférieure à 100 nanomètres.

30 Le matériau $\text{X}_a\text{Y}_b\text{O}_c$ est alors mélangé au matériau actif M. Le matériau M est de préférence sous

forme de poudre, de préférence ayant une granulométrie équivalente à celle du matériau $X_aY_bO_c$.

Le deuxième traitement thermique, conforme au procédé de l'invention, permet de créer l'interface
5 de composition mixte entre le matériau $X_aY_bO_c$ et la phase active M. Cette interface est définie ci-dessus. Elle se présente sous la forme d'un composé ou d'un mélange constitué des éléments M, X, Y et O dont les caractéristiques physicochimiques n'ont pas encore pu
10 être déterminées. Les inventeurs pensent à un matériau amorphe. La condition essentielle d'obtention de cette interface est la température utilisée pour ce deuxième traitement thermique.

Dans ce deuxième traitement thermique, le
15 mélange est donc porté à une température suffisamment élevée pour former ladite interface entre le matériau $X_aY_bO_c$ et la phase active M et suffisamment basse pour éviter la fusion de $X_aY_bO_c$. En outre, la durée de chauffage de ce deuxième traitement thermique est de
20 préférence suffisante pour une bonne homogénéisation et une réaction complète, mais pas trop longue pour éviter la formation de M métallique.

Selon l'invention, le deuxième traitement thermique est généralement avantageusement réalisé à
25 une température comprise entre 100 et 1200°C, pendant une durée de 2 à 12 heures.

Par exemple, des essais ont montré que la fourchette optimale s'établit entre 300°C et 600°C lorsque $X_aY_bO_c$ est BPO_4 et M est Sn. Par exemple, des
30 essais ont montré que la durée du chauffage est

avantageusement comprise entre 4 heures et 8 heures lorsque $X_aY_bO_c$ est BPO_4 et M est Sn.

Selon l'invention, de manière générale, le deuxième traitement thermique est de préférence réalisé sous atmosphère non oxydante pour M. Il s'agit de préférence d'une atmosphère inerte, par exemple d'argon et/ou d'azote, de préférence sec(s) afin d'éviter l'oxydation de M. L'atmosphère peut avantageusement être légèrement réducteur avec une faible teneur en hydrogène, de préférence 5%. L'atmosphère est donc de préférence contrôlée.

Selon l'invention, le matériau d'électrode négative obtenu peut être refroidi par exemple par trempe, par exemple à la température ambiante, de préférence sous atmosphère contrôlée pour éviter l'oxydation, par exemple comme décrit ci-dessus.

La présente invention se rapporte donc à une nouvelle classe de matériaux d'électrode négative utilisables pour fabriquer des accumulateurs lithium-ion ayant notamment pour caractéristiques :

- une capacité gravimétrique supérieure à celle du graphite (372 mAh/g) ; et
- une capacité volumique supérieure à celle du graphite (837 mAh/cm³).

Le procédé de fabrication de l'invention et le matériau obtenu permettent, dans l'application accumulateur lithium-ion rechargeable :

- d'améliorer les performances et les capacités gravimétrique et volumique par rapport aux électrodes négatives à base de

carbone, d'étain, de silicium, d'aluminium, et d'antimoine de l'art antérieur;

- un bas voltage de travail, une bonne réversibilité, une perte en capacité au premier cycle faible et une excellente cyclabilité. (intercalation et déintercalation de Li). Ce matériau garde une haute capacité de rétention après plusieurs cycles.

Le procédé de fabrication du matériau est rapide et présente un coût de mise en œuvre réduit.

En outre, la présente invention permet une plus grande sécurité et un plus grand respect de l'environnement.

La présente invention se rapporte donc également à une électrode négative d'accumulateur lithium-ion rechargeable comprenant le matériau d'électrode négative de l'invention. Une telle électrode trouve une application dans les accumulateurs lithium-ion.

La présente invention se rapporte donc également à un accumulateur lithium-ion rechargeable comprenant au moins une électrode positive, au moins une électrode négative, et un électrolyte, ledit accumulateur étant caractérisé en ce que ladite, au moins une, électrode négative comprend un matériau d'électrode négative conforme à la présente invention.

Pour fabriquer un accumulateurs lithium-ion selon l'invention, on peut utiliser l'un quelconque des procédés connus de l'homme du métier, en remplaçant simplement le matériau d'électrode négative de l'art

antérieur par un matériau conforme à la présente invention.

Le document **[3]** décrit des exemples de protocoles de fabrication d'accumulateurs lithium-ion et les matériaux utilisables pour fabriquer un accumulateur lithium-ion selon la présente invention. Il suffit de remplacer les matériaux d'électrode négative décrits dans ce document par un matériau conforme à la présente invention.

Par rapport au document **[3]**, d'autres matériaux d'électrode positive sont également utilisables dans la présente invention pour fabriquer un accumulateur lithium-ion. On peut citer à titre d'exemple LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiCoO_2 substitués (obtenus par substitution partielle de Co telle que $\text{Li}(\text{CoNiMn})\text{O}_2$, LiMn_2O_4

L'électrolyte assure le transport des ions Li^+ entre les électrodes de l'accumulateur. Les électrolytes utilisables dans les accumulateurs lithium-ion de la présente invention sont ceux connus de l'homme du métier. On peut citer à titre d'exemple :

- les liquides tels que LiPF_6 + solvant - exemples de solvants : carbonate d'éthylène/carbonate de propylène (EC/PC en proportions 1:1) ; carbonate d'éthylène/carbonate de diéthyle (EC/DEC en proportions 1:1) ; carbonate de propylène/carbonate d'éthylène/carbonate de diméthyle (PC /EC/DMC en proportions 1:1:3) ;
- les polymères tels que LiXF_6 (avec $X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) + $\text{P}(\text{EO})_6$ (poly(oxyde d'éthylène)) ;
- les solides tels que LiBOB .

D'autres avantages apparaîtront encore à l'homme du métier à la lecture des exemples qui suivent donnés à titre illustratif et non limitatif, en référence aux figures annexées.

5

Brève description des figures

- Figure 1 : diffractogramme (Cu K α) effectué sur un matériau conforme à la présente invention à base de Sn et de BPO₄. Les pics associés aux phases cristallisées BPO₄ et β Sn sont respectivement repérés
10 par des astérisques et des carrés.

- Figure 2 (a et b) : spectres Mössbauer ¹¹⁹Sn sur un matériau conforme à la présente invention non lithié (a) de l'invention, et à la fin de la première
15 décharge (b). Le spectre du même matériau non lithié (a) montre l'existence de Sn(0) (courbe 1) et de Sn(II) dans 2 environnements différents (courbes 2 et 3). Les composantes (courbes 1 et 2) du spectre du composé lithié (b) peuvent être attribuées à des alliages Li-
20 Sn.

- Figure 3 : photographie obtenue par microscopie électronique à balayage en mode rétro-diffusion d'un matériau de la présente invention non lithié.

- Figure 4 : variations du potentiel de charge/décharge d'un matériau M_{2.5}BPO₄ de l'invention dans la fourchette 0,1 à 1,2 V avec M = Sn. Sur cette
25 figure, « N Li » indique le nombre de Li intercalés, « P » le potentiel en V par rapport au potentiel du lithium métallique, « Cs » est la capacité
30 gravimétrique en mAh/g.

- Figure 5 : schéma d'un exemple d'accumulateur lithium-ion utilisant un matériau selon l'invention comme matériau d'électrode négative

- Figure 6 : Variations de la capacité massique en fonction du nombre de cycles de charge/décharge pour un accumulateur lithium-ion utilisant un matériau de l'invention comme matériau d'électrode négative. Sur cette figure « C » représente la capacité gravimétrique en mAh/g et « Cy » le nombre de cycles.

- Figure 7 : Diffractogramme (Cu K α) effectué sur un matériau conforme à la présente invention à base de Sn, de Si et de BPO₄. Les pics associés aux phases cristallisées BPO₄, Sn et Si sont respectivement repérés par des astérisques, des croix et des ronds.

- Figure 8 : Spectre Mössbauer de ¹¹⁹Sn d'un matériau conforme à la présente invention à base de Sn, de Si et de BPO₄. Le spectre montre l'existence de Sn⁰ (sous spectre 1) et de Sn^{II} (sous spectre 2).

- Figure 9 : Variations du potentiel de charge/décharge d'un matériau conforme à la présente invention à base de Sn, de Si et de BPO₄ dans la fourchette 0,1 à 1,2 V. Sur cette figure, « N Li » indique le nombre de Li intercalés, « P » le potentiel en V par rapport au potentiel du lithium métallique, « Cs » est la capacité gravimétrique en mAh/g.

- Figure 10 : Diffractogramme (Cu K α) effectué sur un matériau conforme à la présente invention à base de Sn et de CaSiO₃. Les pics associés aux phases cristallisées CaSiO₃, SnO₂, CaSnSiO₅ et Sn

sont respectivement repérés par des astérisques, des ronds, des dièses et des croix.

- Figure 11 : Spectre Mössbauer de ^{119}Sn d'un matériau conforme à la présente invention à base de Sn et de CaSiO_3 . Le spectre montre l'existence de Sn^0 (sous spectre 1), de Sn^{II} (sous spectre 2), de SnO_2 (sous spectre 3) et de CaSnSiO_5 (sous spectre 4).

- Figure 12 : Variations du potentiel de charge/décharge d'un matériau conforme à la présente invention à base de Sn et de CaSiO_3 dans la fourchette 0,1 à 1,2 V. Sur cette figure, « N Li » indique le nombre de Li intercalés, « P » le potentiel en V par rapport au potentiel du lithium métallique, « Cs » est la capacité gravimétrique en mAh/g.

- Figure 13 : Diffractogramme ($\text{Cu K}\alpha$) effectué sur un matériau conforme à la présente invention à base de Sn, de Si et de CaSiO_3 . Les pics associés aux phases cristallisées CaSiO_3 , Si et Sn sont respectivement repérés par des astérisques, des ronds et des croix.

- Figure 14 : Variations du potentiel de charge/décharge d'un matériau conforme à la présente invention à base de Sn, de Si et de CaSiO_3 dans la fourchette 0,1 à 1,2 V. Sur cette figure, « N Li » indique le nombre de Li intercalés, « P » le potentiel en V par rapport au potentiel du lithium métallique, « Cs » est la capacité gravimétrique en mAh/g.

Exemples

Exemple 1 : Fabrication d'un matériau selon l'invention à base de Sn et de BPO_4

5 Dans cet exemple, le matériau d'électrode négative est synthétisé par voie céramique à partir de BPO_4 et de βSn .

Pour la synthèse de BPO_4 , on mélange les deux précurseurs H_3BO_3 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en proportions
10 stoechiométriques et on broie le mélange dans un mortier en agate pour l'homogénéiser. Le mélange obtenu est placé dans un creuset en aluminium et chauffé (premier traitement thermique), après une montée en température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, à 300°C pendant une durée de 3
15 heures afin d'effectuer un dégagement possible de NH_3 provenant du précurseur $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et permettre une réaction complète entre les précurseurs. Une durée de 6 heures permet une bonne homogénéisation. On obtient un matériau BPO_4 , qui est sous forme cristallisée ou
20 amorphe.

Des essais montrent que H_3BO_3 peut être remplacé par B_2O_3 . D'autres essais montrent que $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ peut être remplacé par P_2O_5 . Toutes les combinaisons entre d'une part B_2O_3 et H_3BO_3 et d'autre part P_2O_5 et
25 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sont efficaces. D'autres précurseurs ou associations de précurseurs peuvent donc être envisagés.

Le matériau BPO_4 est alors refroidi à l'air puis broyé dans un mortier en agate, et on obtient des
30 particules cristallisées de BPO_4 de granulométrie micrométrique.

Ces particules de BPO_4 (510 mg) sont mélangées avec $\beta\text{-Sn}$ (1432 mg). Le mélange est finement broyé dans un mortier en agate puis chauffé dans une nacelle en carbone vitreux dans un four horizontal
5 initialement à la température de 500°C sous atmosphère inerte (argon) pendant 6 heures (deuxième traitement thermique). L'atmosphère inerte évite l'oxydation de Sn.

Des essais ont montré que la température
10 doit être suffisamment élevée pour former l'interface entre Sn et BPO_4 , c'est-à-dire supérieure à 230°C (température de fusion de l'étain métallique), et suffisamment basse pour éviter la fusion de BPO_4 , c'est-à-dire inférieure à 800°C . Différents essais ont
15 montré que la fourchette optimale s'établit entre 300 et 600°C .

D'autres essais ont montré qu'une durée de chauffage comprise entre 4 et 8 heures permet une bonne homogénéisation et une réaction complète, en évitant la
20 croissance d'étain métallique.

Le matériau d'électrode négative obtenu est refroidi par trempe, sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation, entre 500°C et la température ambiante. Il est ensuite broyé dans un mortier en agate ou par
25 broyage mécanique de manière à obtenir une taille de particules comprise entre 1 et $10\text{ }\mu\text{m}$.

Le matériau obtenu comprend une phase active Sn et une phase support BPO_4 (proportions 0,4 BPO_4/Sn). Une interface mixte constituée des
30 éléments Sn, B, P et O existe bien entre la phase support et la phase active.

En effet, les analyses par diffraction X montrent des pics bien marqués qui mettent en évidence l'existence de deux phases cristallisées : β -Sn (matériau actif) et BPO_4 (matrice inactive) et d'une
5 phase amorphe. Ceci suggère que le matériau actif et le matériau inactif réagissent partiellement du fait de la température de synthèse du matériau.

Les résultats de ces analyses sont reportés sur la figure 1. En abscisse, 2θ représente deux fois
10 l'angle de diffraction en degrés. Le matériau vierge (« pristine material ») peut être considéré comme un matériau composite formé par des particules cristallines de β -Sn et de BPO_4 et une phase amorphe SnBPO_4 à l'interface entre les deux phases
15 cristallines. On retrouve cette structure lorsque Sn est remplacé par exemple par Si ou Al (exemples ci-dessous).

La présence d'étain dans la phase amorphe est confirmée par la spectroscopie Mössbauer ^{119}Sn . Les
20 spectres Mössbauer (figure 2(a)) montrent l'existence de deux degrés d'oxydation pour l'étain : Sn(0) (β -Sn) et Sn(II). Les sous-spectres 2 et 3 associés à Sn(II) sont similaires à ceux trouvés dans les oxydes d'étain composites (TCO) ce qui suggère l'existence d'une phase
25 amorphe de borophosphate d'étain vitreux comme cela était attendu de réactions impliquant l'étain qui est un élément formateur du verre. Le sous-spectre 1 associé à Sn(0) est dû à βSn . Les résultats de ces analyses sont reportés sur la figure 2. Sur cette
30 figure, « Rt » représente la transmission relative

(rapport de l'intensité du faisceau transmit sur le faisceau incident) et « V » la vitesse en mm/s.

Une telle microstructure diffère des structures composites à base d'étain étudiées dans l'art antérieur qui sont homogènes et amorphes.

Des études en microscopie électronique montrent des particules d'environ 10 µm de diamètre et l'analyse chimique locale montre des particules plus ou moins riches en étain. La figure 3 est une photographie montrant un matériau obtenu suivant cet exemple. Sur cette photographie, 1 cm correspond à 45 µm. Les zones claires correspondent aux zones les plus riches en étain.

Exemple 2 : accumulateur test lithium-ion pour la caractérisation électrochimique d'un matériau selon l'invention

Ces expérimentations ont été réalisées dans le but d'étudier les propriétés électrochimiques des matériaux obtenus suivant l'exemple 1.

Pour cela, des mélanges de poudres du matériau obtenu dans l'exemple 1 (90% en poids) et de noir de carbone (10% en poids) en tant que matériau conducteur électronique et stabilisant, ont été pressés sous forme de pastilles. Ces pastilles forment l'électrode positive.

L'électrode négative est composée par une feuille de lithium.

Une cellule électrochimique à deux électrodes est formée. Les tests électrochimiques ont

été effectués sur des cellules SWAGELOCK (marque de commerce).

L'électrolyte est une solution de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle (1 :3)
5 comprenant 1 M de LiPF_6 .

Les cycles de charge/décharge de la cellule ont été effectués en mode galvanostatique à C/20 ($C = 1 \text{ Li mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) dans la fourchette de potentiel allant de 1,5 jusqu'à 0,40 V par rapport au lithium métallique.
10 La figure 4A montre les caractéristiques de charge/décharge de cette cellule.

Lors de la première décharge le potentiel décroît de 1,5 V jusqu'à 0,4 V avec l'insertion d'environ $0,5 \text{ Li mol}^{-1}$. Cette faible valeur du potentiel
15 et les mesures Mössbauer indiquent la réduction de Sn(II) appartenant à la phase vitreuse (amorphe) en Sn(0) .

Puis l'insertion supplémentaire de lithium jusqu'à $4,2 \text{ Li mol}^{-1}$ conduit à la formation d'alliages
20 Li-Sn comme le montre le spectre Mössbauer obtenu à la fin de la première décharge sur la figure 2(b) annexée.

L'extraction de Li à partir de ces alliages Li-Sn lors de la première charge montre une courbe de potentiel formée de 3 plateaux bien définis
25 correspondants à des réactions biphasées impliquant des phases cristallisées Li_xSn comme observées dans l'art antérieur pour βSn , mais avec le matériau de la présente invention, la réaction est réversible.

La capacité réversible observée est
30 d'environ 550 mAh/g. Cette capacité est proche de celle obtenue pour les composites amorphes d'étain TCO

(environ 600 mAh/g) mais la perte irréversible au premier cycle de 160 mAh/g est inférieure à celle des TCO (environ 400 mAh/g).

5 Cela montre clairement la supériorité des composés de la présente invention par rapport aux TCO de l'art antérieur, notamment concernant la réversibilité (capacité spécifique).

10 La tenue en cyclage de rétention des matériaux de la présente invention à 10 cycles est supérieure à 98%.

Exemple 3 : Fabrication d'un matériau selon l'invention à base de Si et de BPO₄

15 Cet exemple permet la fabrication d'un matériau selon l'invention dans lequel la phase active est constituée de Si et la phase support est BPO₄. Dans cet exemple, les proportions sont 0,4 BPO₄/Si.

20 Le procédé mis en œuvre est celui de l'exemple 1. Les proportions de Si et BPO₄ sont respectivement de 797 mg et de 1203 mg.

Des courbes électrochimiques comparables à celles de l'étain sont obtenues.

25 Le matériau obtenu est testé comme dans l'exemple 2. Il comprend une phase active Si et une phase support BPO₄ (proportions 0,4 BPO₄/Si).

Les résultats confirment la supériorité des composés de la présente invention sur les TCO notamment concernant la réversibilité.

Exemple 4 : Fabrication d'un matériau selon l'invention à base de Al et de BPO_4

Cet exemple permet la fabrication d'un matériau selon l'invention dans lequel la phase active
5 est constituée de Al et la phase support est BPO_4 . Dans cet exemple, les proportions sont 0,4 BPO_4/Al .

Le procédé mis en œuvre est celui de l'exemple 1. Les proportions de Al et BPO_4 sont respectivement de 779 mg et de 1225 mg.

10 Des courbes électrochimiques comparables à celles de l'étain sont obtenues.

Le matériau obtenu est testé comme dans l'exemple 2. Il comprend une phase active Al et une phase support BPO_4 (proportions 0,4 BPO_4/Al).

15 Les résultats obtenus confirment la supériorité des composés de la présente invention sur les TCO de l'art antérieur notamment concernant la réversibilité.

20 **Exemple 5 : Procédé de fabrication d'un accumulateur lithium-ion en utilisant le matériau de la présente invention**

Le matériau fabriqué dans l'exemple 1, 3 ou 4 est utilisé pour fabriquer une électrode négative.

25 Cet exemple montre l'utilisation de matériaux d'électrode négative, conformes à la présente invention, dans un dispositif se présentant sous la forme d'une pile bouton, de fabrication standard, dont le schéma est donné à la figure 5 annexée.

30 Sur cette figure sont représentés : une borne positive (1) (« positive can »), une borne

5 négative (3) (« négative cell terminal »), un isolant séparant les deux bornes (5) (« grommet »), une anode (7), un séparateur (9) (« separator »), un collecteur cathode (11) (« cathode collector ») et une cathode (13). Ces éléments constituent ensemble un accumulateur lithium-ion sous forme de pile bouton.

10 L'électrode négative de l'accumulateur lithium-ion a été préparée par voie polyfluore de vinylidene / N-méthyl-2-pyrrolidone (voie PVDF-NMP) avec la composition suivante : 86% de matériau actif selon l'invention (Sn, Al ou Si et BPO_4), 6% de polyfluore de vinylidene (PVDF), 8% d'un mélange de carbones : 4% de carbone très pur issu du noir d'acétylène (référence Y50A commercialisé par la Société du Noir d'Acétylène de l'Aubette) et 4% de graphite (référence UF_2 commercialisé par la société Graphit Kropfmühl AG) et N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) comme solvant.

20 L'électrolyte est LiPF_6 (1M) carbonate de propylène/carbonate d'éthylène/carbonate de diméthyle (PC /EC/3DMC en proportions 1:1:3) et le matériau d'électrode positive a pour formule LiCoO_2 .

25 La différence de potentiel aux bornes de l'accumulateur lithium-ion est comprise entre 3,5 et 4V et la capacité réversible est stabilisée à 600 mAh/g (Fig. 6).

Sur cette figure, « C » représente la capacité gravimétrique en mAh/g qui est reportée en fonction du nombre de cycles (« Cy »).

Exemple 6 : Fabrication d'un matériau selon l'invention à base de Sn, de Si et de BPO₄

Dans cet exemple, on fabrique un matériau selon l'invention dans lequel la phase active est constituée d'un mélange de Sn et de Si et la phase support est BPO₄. Les proportions molaires sont 0,5 BPO₄/0,5 Sn, 0,5 Si.

Le procédé mis en œuvre est celui exposé dans l'exemple 1. Les proportions de Sn, Si et BPO₄ sont respectivement de 940 mg, 222 mg et de 838 mg.

Le matériau obtenu comprend une phase active constituée d'un mélange de Sn et de Si et une phase support BPO₄ (proportions molaires 0,5 BPO₄/0,5 Sn, 0,5 Si). Une interface mixte constituée des éléments Sn, B, P et O existe bien entre la phase support et la phase active.

Les analyses par diffraction X, reportées sur la figure 7, montrent bien l'existence de trois phases cristallisées : β - Sn (phase active), Si (phase active) et BPO₄ (phase inactive).

Comme pour l'exemple 1, la présence d'étain dans la phase amorphe est confirmée par la spectroscopie Mössbauer de ¹¹⁹Sn représentée sur la figure 8.

Le matériau testé comme dans l'exemple 2, présente une capacité réversible d'environ 650 mAh/g.

La figure 9 montre les caractéristiques de charge/décharge d'une telle cellule.

Exemple 7 : Fabrication d'un matériau selon l'invention à base de Sn et de CaSiO_3

Dans cet exemple, on fabrique un matériau selon l'invention dans lequel la phase active est constituée de Sn et la phase support est CaSiO_3 . Les proportions molaires sont 0,4 CaSiO_3 /1 Sn.

La synthèse de la phase support CaSiO_3 est réalisée par voie sol-gel à partir des précurseurs $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Le gel formé est ensuite séché à l'étuve à 80°C , puis calciné à 1100°C pendant 4 heures. Le matériau est ensuite synthétisé selon un procédé semblable à celui décrit dans l'exemple 1.

Les proportions de Sn, et CaSiO_3 sont respectivement de 1437 mg et de 563 mg. Le mélange est finement broyé dans un mortier en agate puis chauffé dans une nacelle en alumine à 500°C sous atmosphère inerte (argon) pendant $\frac{1}{2}$ heure, puis à 850°C pendant 7 heures.

Le matériau obtenu comprend une phase active constituée de Sn et une phase support CaSiO_3 (proportions molaires 0,4 CaSiO_3 / 1 Sn). Une interface mixte constituée des éléments Ca, Sn, Si, et O existe bien entre la phase support et la phase active.

Les analyses par diffraction X, reportées sur la figure 10, montrent bien l'existence de trois phases cristallisées : β - Sn (phase active), CaSiO_3 (phase inactive) et d'une interface plus complexe vitrocéramique comprenant des particules cristallisées de SnO_2 et CaSiSnO_5 dans une phase amorphe.

Le spectre Mössbauer représenté sur la figure 11 permet l'identification des différentes

phases. Le sous spectre 1 caractérise la phase active β Sn. La présence d'étain dans la phase amorphe est confirmée par la présence du sous spectre 2. Les sous spectres 3 et 4 sont caractéristiques de SnO_2 et 5 CaSiSnO_5 .

Le matériau testé comme dans l'exemple 2, présente une capacité réversible d'environ 650 mAh/g. La figure 12 montre les caractéristiques de charge/décharge d'une telle cellule.

10

Exemple 8 : Fabrication d'un matériau selon l'invention à base de Sn, de Si et de CaSiO_3

Dans cet exemple, on fabrique un matériau selon l'invention dans lequel la phase active est 15 constituée d'un mélange de Sn et de Si et la phase support est CaSiO_3 . Les proportions molaires sont 1 CaSiO_3 /1 Sn, 1 Si.

Le procédé mis en œuvre est celui de l'exemple 7. Les proportions de Sn, de Si et de CaSiO_3 20 sont respectivement de 903 mg, 214 mg et de 883 mg.

Le matériau obtenu comprend une phase active constituée d'un mélange de Sn et de Si et une phase support CaSiO_3 (proportions molaires 1 CaSiO_3 /1 Sn, 1 Si) et d'une interface mixte 25 constituée des éléments Ca, Sn, Si, et O.

Les analyses par diffraction X, reportées sur la figure 13, montrent bien l'existence de trois phases cristallisées : β - Sn (phase active), Si (phase active) et CaSiO_3 (phase inactive).

30

Le matériau testé comme dans l'exemple 2, présente une capacité réversible d'environ 750 mAh/g.

La figure 14 montre les caractéristiques de charge/décharge d'une telle cellule.

Liste des références

- [1] J.O. Besenhard *et al* dans *J. Power Sources* **68** (1997) 87.
- 5 [2] EP-A-0 651 450 - Y. Idota *et al*.
- [3] Y. Idota *et al.*, *Science* **276** (1997) 1395.
- [4] I.A. Courtney *et al*, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 59.
- 10 [5] G.R. Goward *et al*, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 1241.
- [6] J. Chouvin *et al*, *Solid State Sciences* **6** (2004) 39.
- [7] M. Winter *et* J.O. Besenhard, *Electrochimica Acta* **45** (1999) 31.

REVENDICATIONS

1. Matériau d'électrode négative comprenant (i) une phase active constituée d'un matériau M à base de Al, Si, Sn, Sb ou d'un mélange de ceux-ci, dans lequel le matériau M est sous forme métallique et a un degré d'oxydation de zéro, (ii) une phase support constituée d'un matériau $X_aY_bO_c$, dans lequel :

O est un oxygène ;

Y est un cation de degré d'oxydation $m = 3, 4, 5$ ou 6 ;

X est un cation de degré d'oxydation $d = 1, 2, 3, 4$ ou 5, X assurant l'électroneutralité de $X_aY_bO_c$; et dans laquelle :

c est tel que $2 \leq c \leq 10$;

b est tel que $1 \leq b \leq 4$; et

$a = (2c - bm)/d$; et

(iii) une interface de composition mixte existant entre la phase active et la phase support, ladite interface étant constituée des éléments M, X, Y et O.

2. Matériau selon la revendication 1, dans lequel Y est B^{III} , Al^{III} , Si^{IV} , Ge^{IV} , P^V , Sb^V , S^{VI} ou une combinaison de ces éléments.

3. Matériau selon les revendications 1 ou 2, dans lequel est (sont) présent(s) :

(i) des complexes anioniques de formule $(Y_bO_c)^n$ à base d'unités tétraédriques YO_4 , où $n = bm - 2c \leq 0$ avec $1 \leq b \leq 4$, avec m, le degré d'oxydation de Y, égal à 3, 4, 5 ou 6, et avec $2 \leq c \leq 10$; et/ou

(ii) des réseaux continus mono- bi- ou tridimensionnels formés d'enchaînements infinis d'entités anioniques $(Y_bO_c)^n$, avec Y, b, c et n tels que définis précédemment.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel X est un cation d'éléments alcalins, d'éléments alcalino-terreux, d'éléments de transition de degré d'oxydation compris entre 1 et 5, d'éléments p de degré d'oxydation 3 ou 5, ou une combinaison de ces éléments.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la proportion molaire $[M]/[X_aY_bO_c]$ est de 0,1 à 100.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel, dans le matériau M, les éléments Al, Si, Sn et Sb sont associés à du carbone dans une proportion molaire pouvant aller jusqu'à 1:1.

7. Matériau comprenant une phase active M à base de Sn, Si ou Al ou d'un mélange de ceux-ci dans lequel la phase active M est sous forme métallique et a un degré d'oxydation de zéro en interaction avec une phase support BPO_4 , une interface de composition mixte existant la phase active et la phase support, ladite interface étant constituée des éléments M, B, P et O.

8. Procédé de fabrication d'un matériau d'électrode négative comprenant (i) une phase active constituée d'un matériau M à base de Al, Si, Sn, Sb ou d'un mélange de ceux-ci, dans lequel le matériau M est sous forme métallique et a un degré d'oxydation de zéro, (ii) une phase support constituée d'un matériau $X_aY_bO_c$, dans lequel :

O est un oxygène ;

Y est un cation de degré d'oxydation $m = 3, 4, 5$ ou 6 ;

X est un cation de degré d'oxydation $d = 1, 2, 3, 4$ ou 5, X assurant l'électroneutralité de $X_aY_bO_c$; et dans laquelle :

c est tel que $2 \leq c \leq 10$;

35

b est tel que $1 \leq b \leq 4$; et

$a = (2c - bm)/d$; et

(iii) une interface de composition mixte existant entre la phase active et la phase support, ladite interface étant constituée des éléments M, X, Y et O ;

ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- mélange de précurseurs d'oxydes de X et de Y ;
- premier traitement thermique du mélange de précurseurs d'oxydes de X et de Y réalisé à une température de 100 à 1200°C, pendant une durée de 2 à 12 heures, afin d'obtenir le matériau $X_aY_bO_c$;
- refroidissement puis broyage du matériau $X_aY_bO_c$ obtenu ;
- mélange du matériau $X_aY_bO_c$ broyé obtenu avec la phase active M ;
- deuxième traitement thermique réalisé à une température de 100 à 1200°C, pendant une durée de 2 à 12 heures, sous atmosphère inerte pour obtenir ledit matériau d'électrode négative ; et
- refroidissement dudit matériau d'électrode négative obtenu.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le premier traitement thermique est réalisé après une montée en température de 1 à 20°C/minute.

10. Procédé selon les revendications 8 ou 9, dans lequel le broyage est réalisé de manière à obtenir une granulométrie de taille micrométrique et/ou nanométrique.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel le matériau obtenu est refroidi par trempe sous atmosphère inerte, à la température ambiante.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel Y est B^{III} , Al^{III} , Si^{IV} , Ge^{IV} , P^V , Sb^V , S^{VI} ou une combinaison de ces éléments.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans lequel est (sont) présent(s) :

(i) des complexes anioniques de formule $(Y_bO_c)^n$ à base d'unités tétraédriques YO_4 , où $n = bm - 2c \leq 0$ avec $1 \leq b \leq 4$, avec m, le degré d'oxydation de Y, égal à 3, 4, 5 ou 6, et avec $2 \leq c \leq 10$; et/ou

(ii) des réseaux continus mono- bi- ou tridimensionnels formés d'enchaînements infinis d'entités anioniques $(Y_bO_c)^n$, avec Y, b, c et n tels que définis précédemment.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, dans lequel X est un cation d'éléments alcalins, d'éléments alcalino-terreux, d'éléments de transition de degré d'oxydation compris entre 1 et 5, d'éléments p de degré d'oxydation 3 ou 5, ou une combinaison de ces éléments.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, dans lequel la proportion molaire $[M]/[X_aY_bO_c]$ est comprise entre 0,1 et 100.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendication 8 à 15, dans lequel le précurseur d'oxyde de X est B_2O_3 et/ou H_3BO_3 , et le précurseur d'oxyde de Y est P_2O_5 et/ou $NH_4H_2PO_4$, et dans lequel la phase support fabriquée est BPO_4 , l'interface de composition mixte étant constituée des éléments M, B, P et O.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 16, dans lequel, dans le matériau M, les éléments Al, Si, Sn et Sb sont associés à du carbone dans une proportion molaire pouvant aller jusqu'à 1:1.

18. Électrode négative d'accumulateur lithium-ion rechargeable caractérisée en ce qu'elle comprend un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

19. Accumulateur lithium-ion rechargeable comprenant au moins une électrode positive, au moins une électrode négative, et un électrolyte, ledit accumulateur étant caractérisé en ce ladite, au moins une, électrode négative comprend un matériau d'électrode négative selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

1 / 10

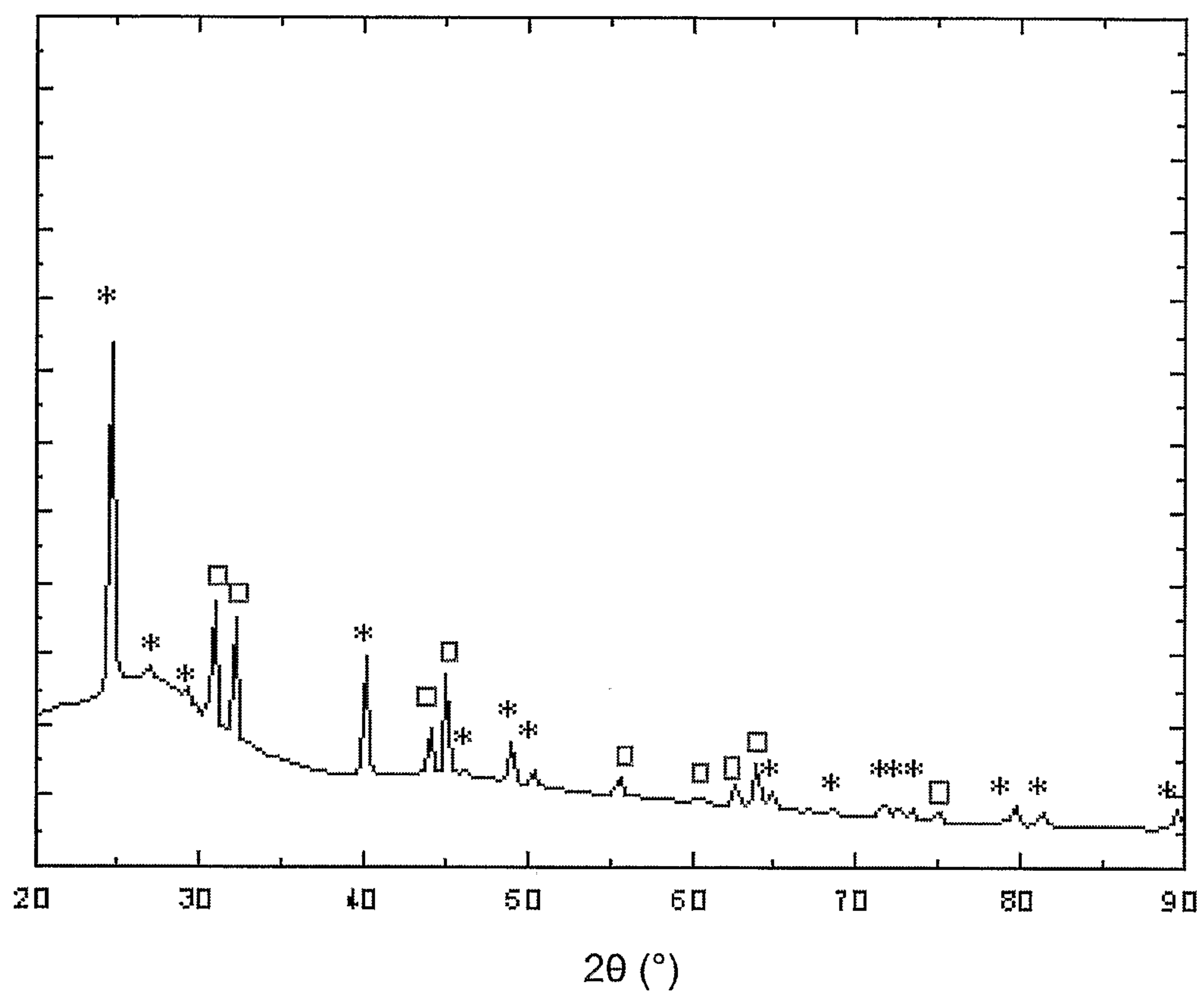


FIG. 1

2 / 10

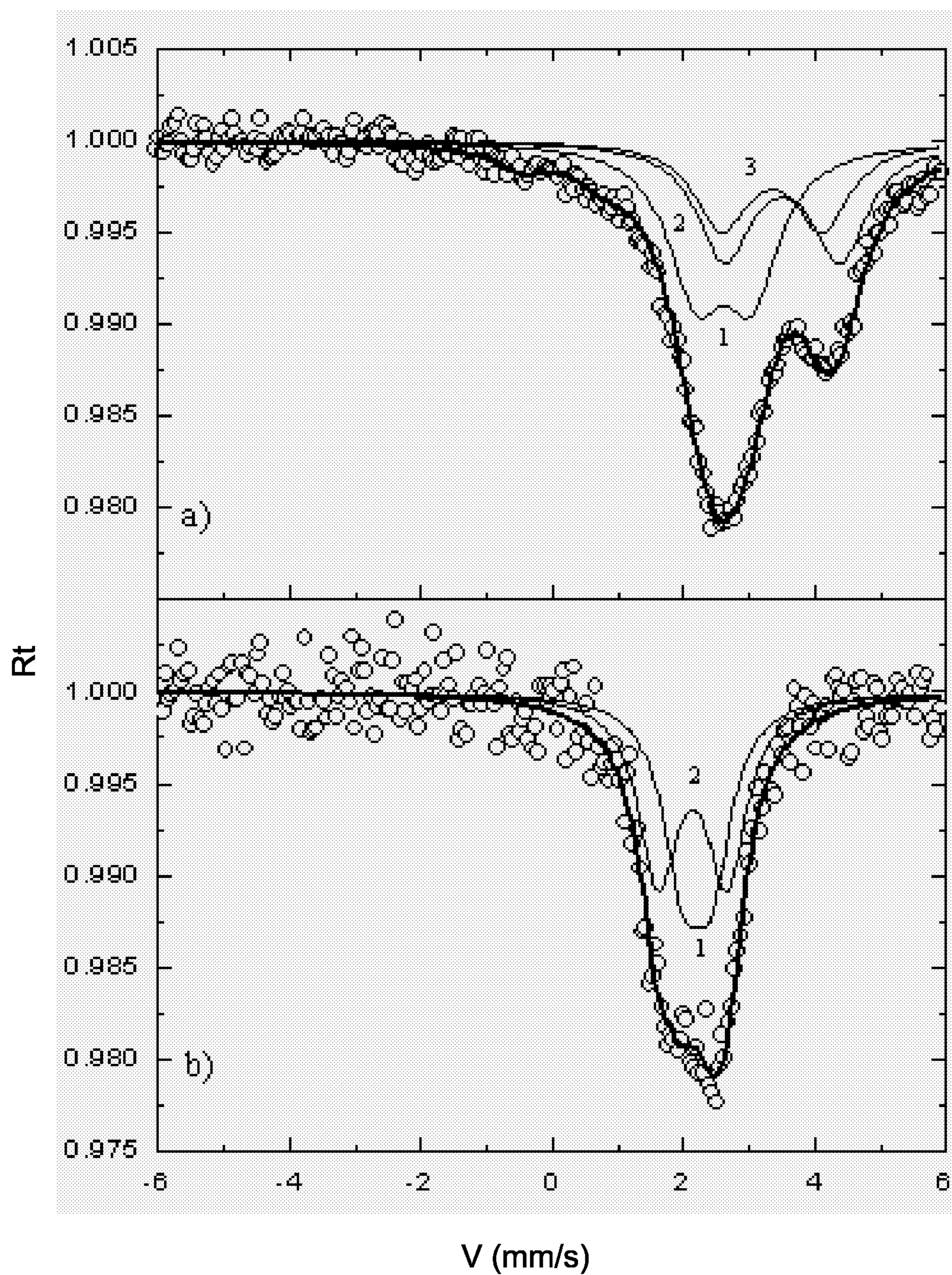


FIG. 2

3 / 10

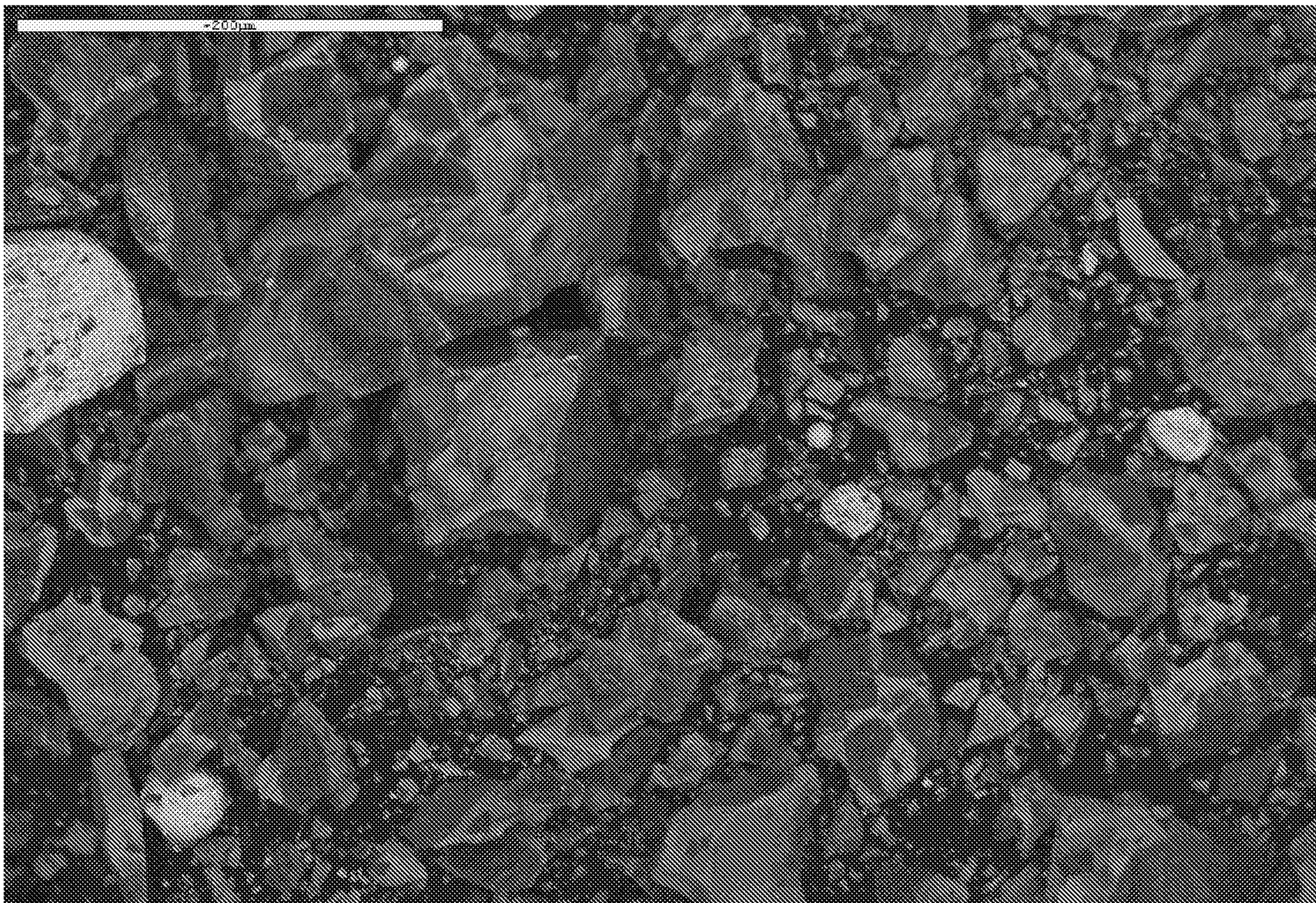


FIG. 3

4 / 10

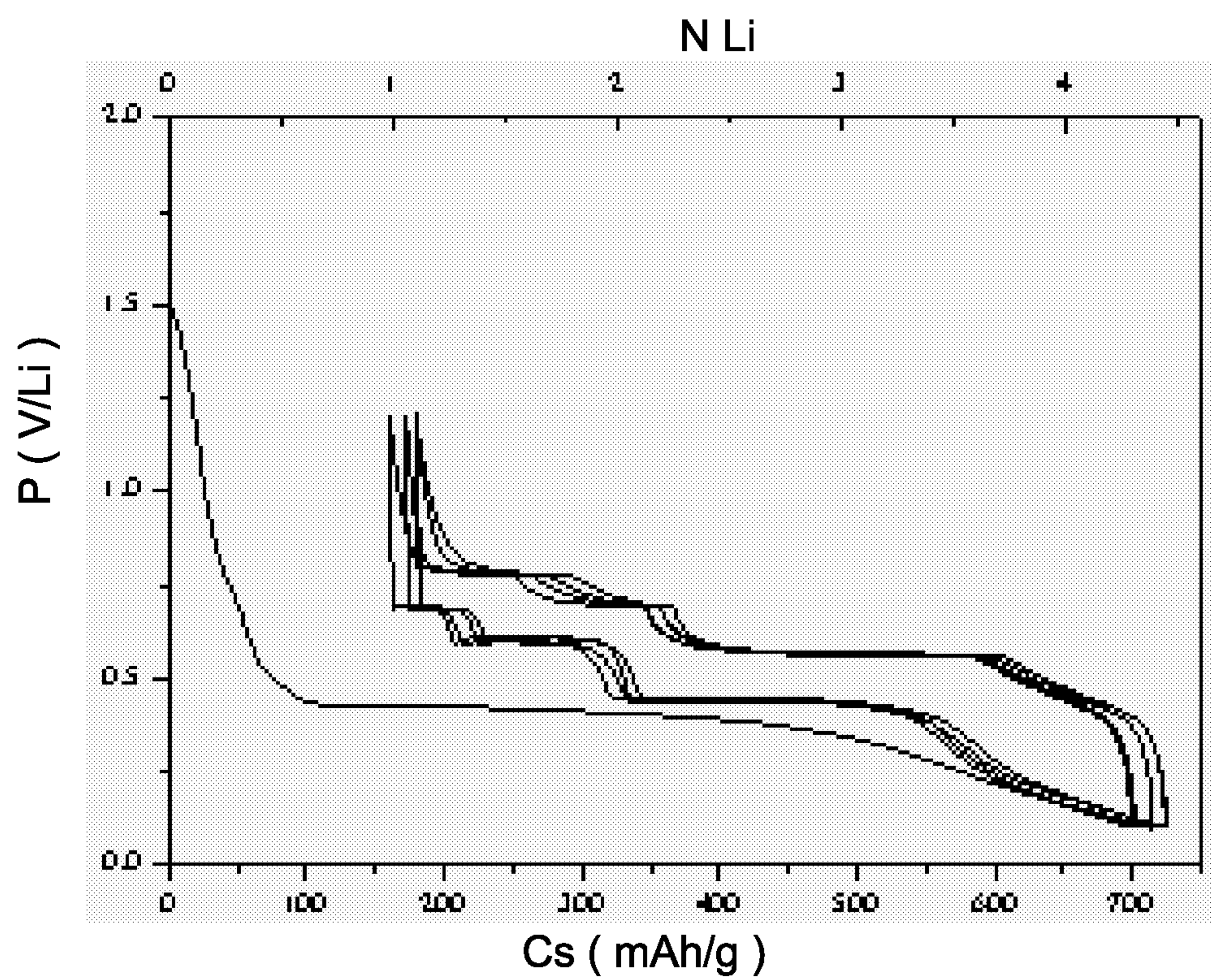


FIG. 4

5 / 10

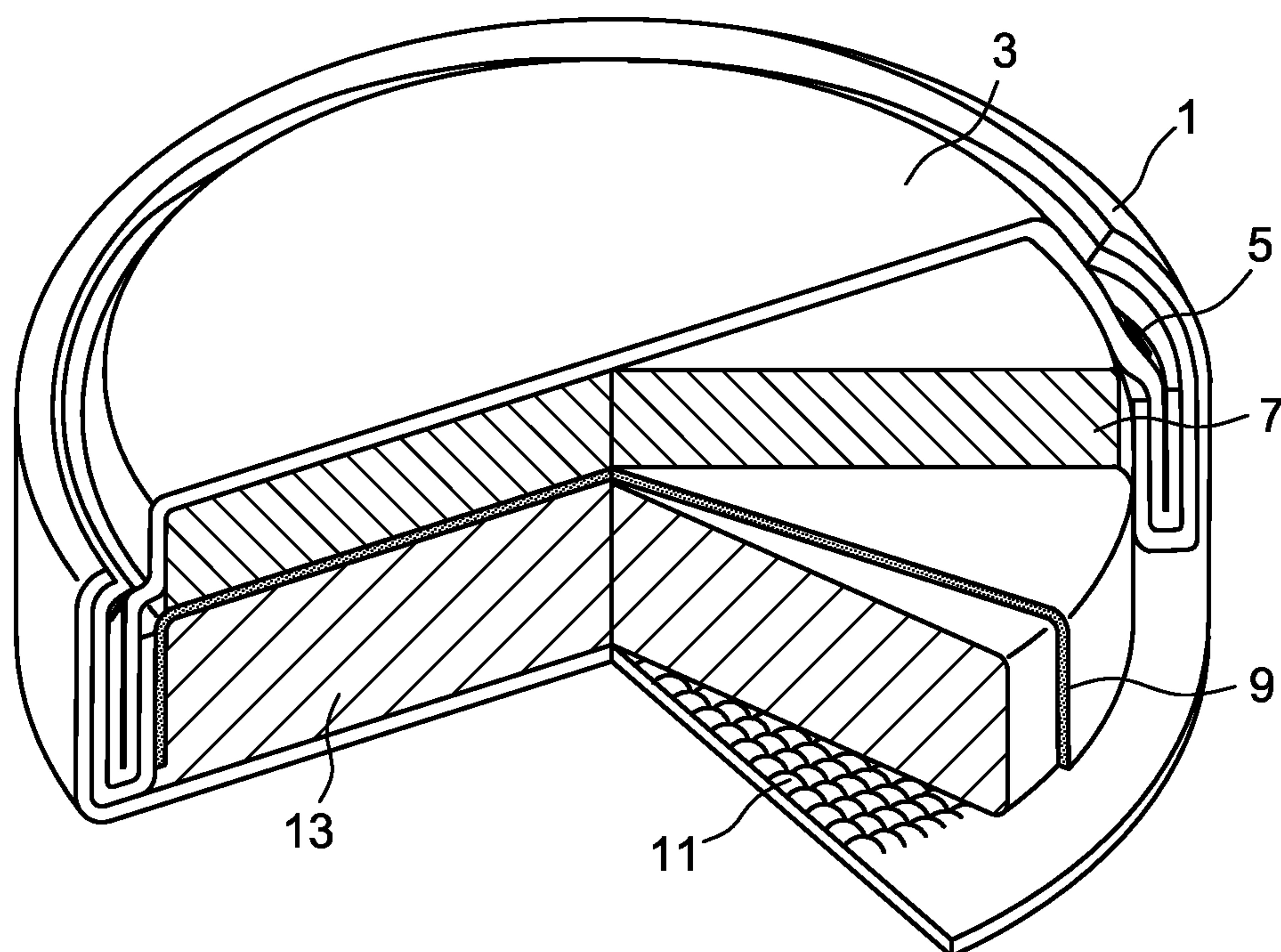


FIG. 5

6 / 10

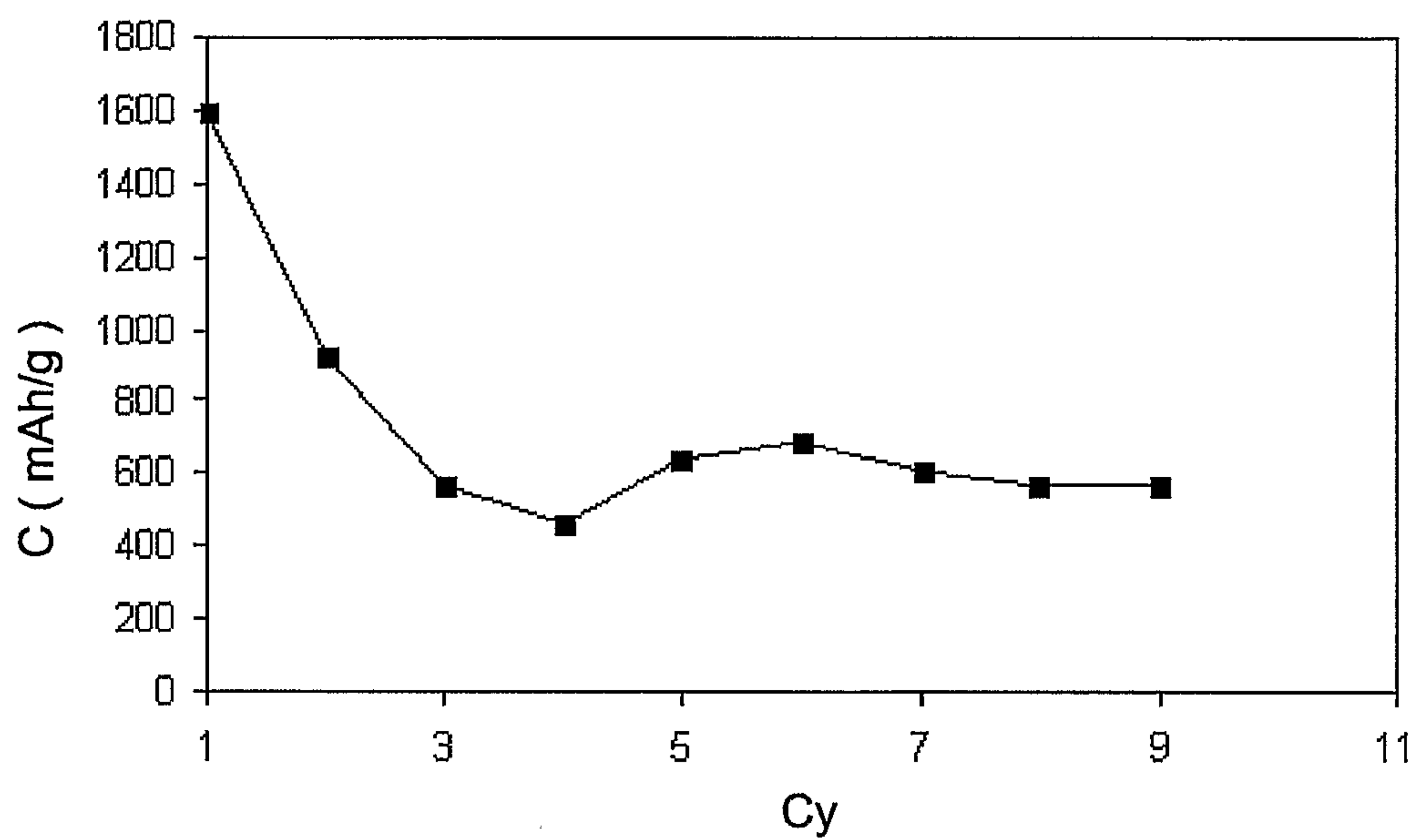


FIG. 6

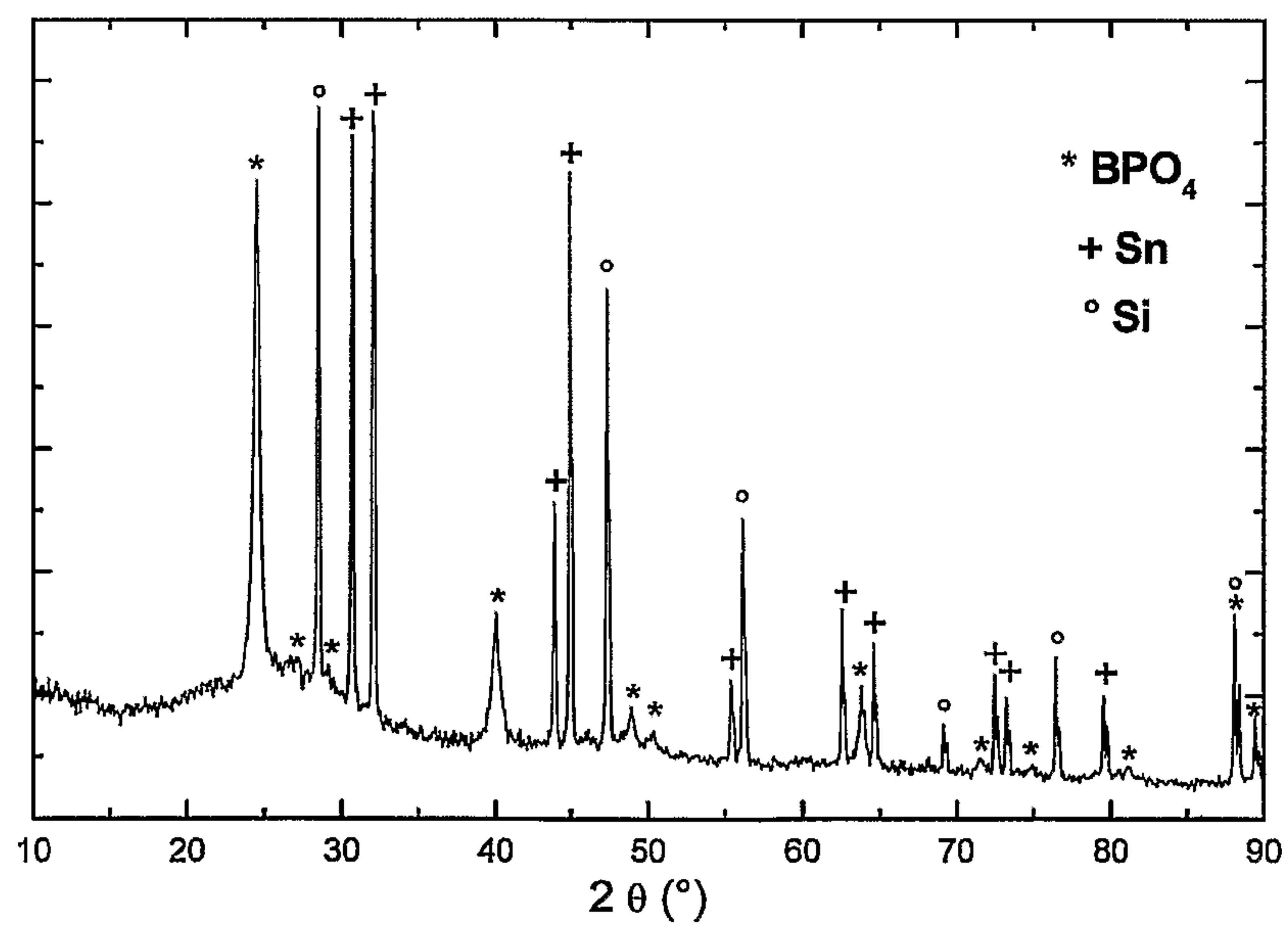


FIG. 7

7 / 10

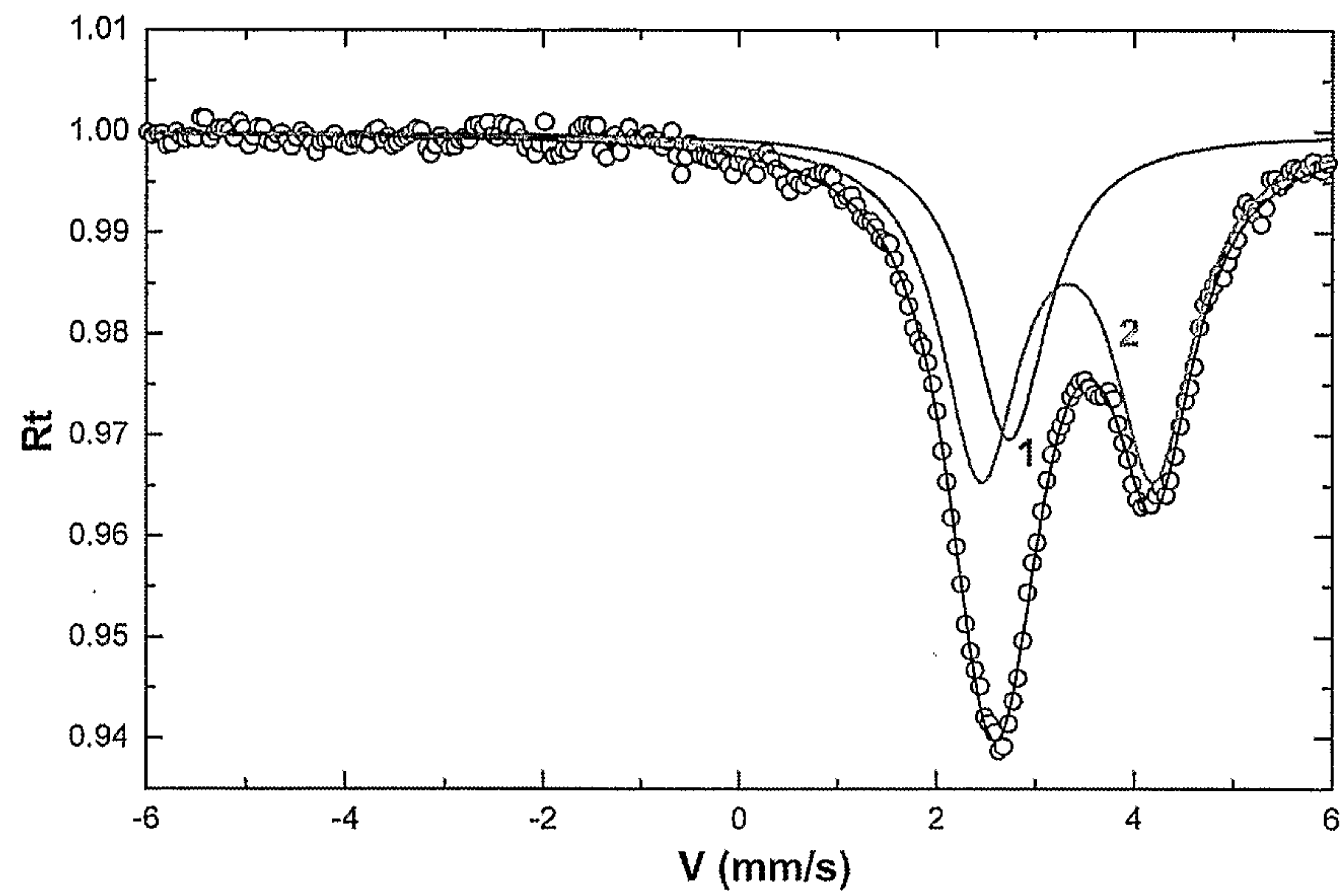


FIG. 8

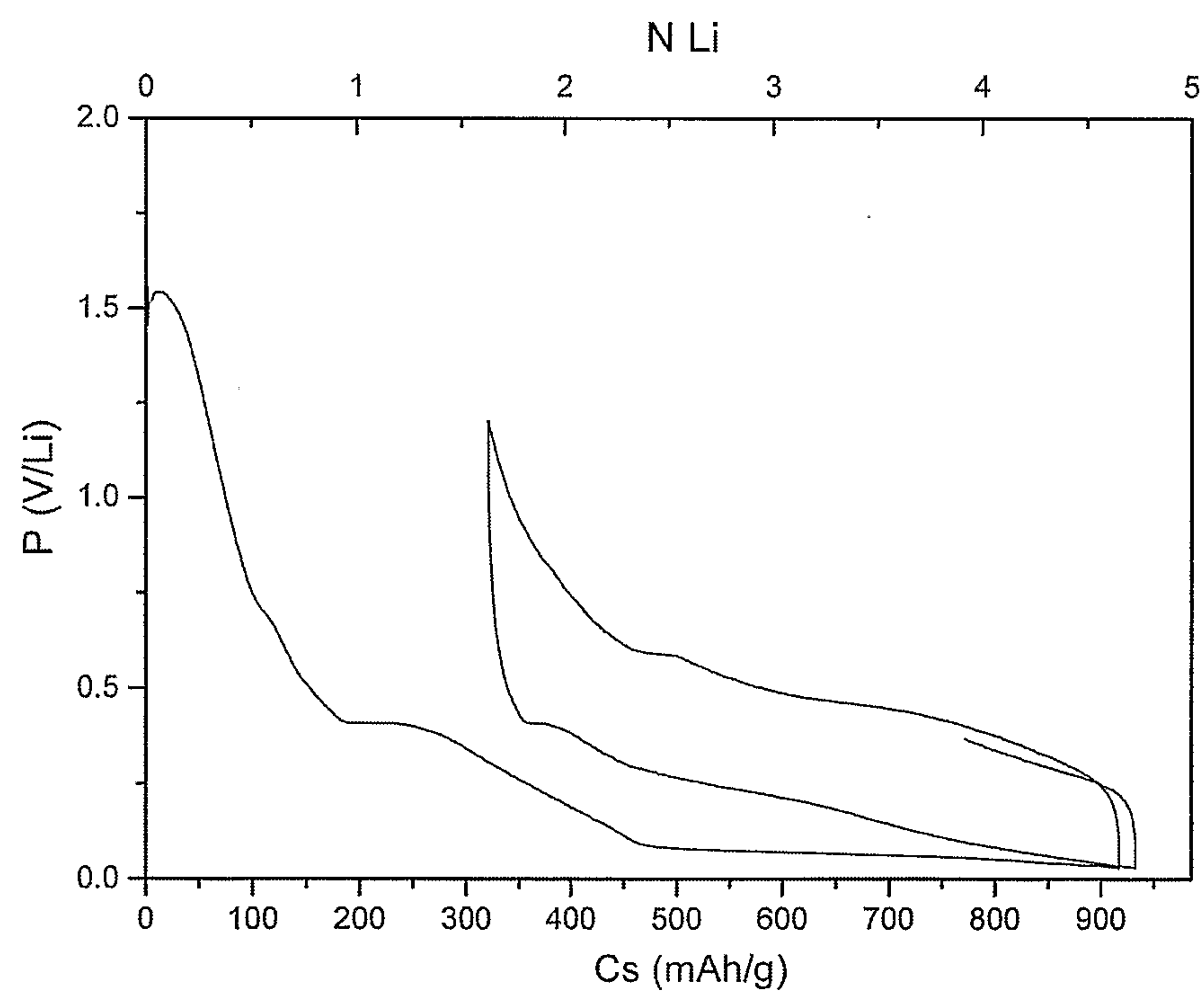


FIG. 9

8 / 10

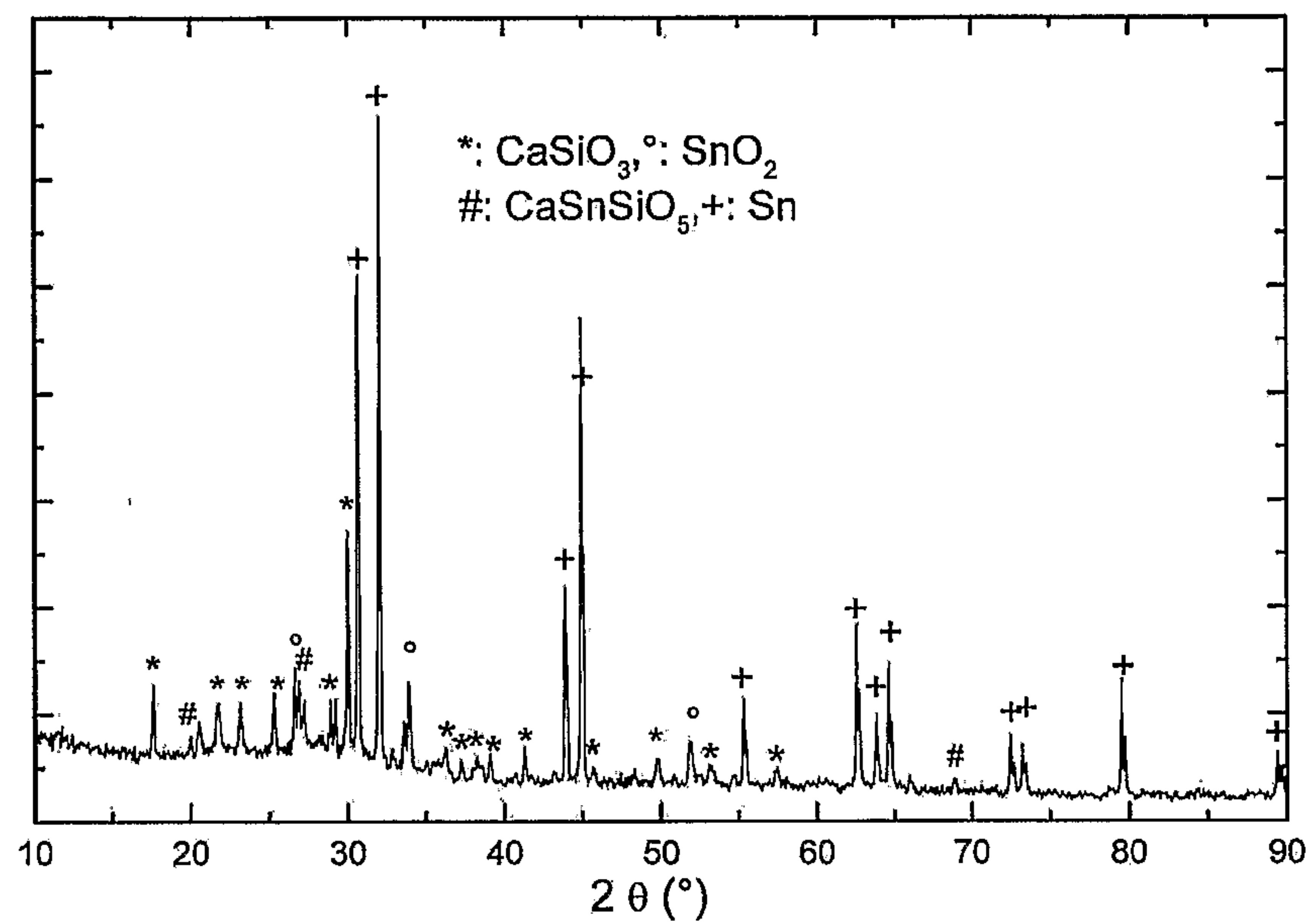


FIG. 10

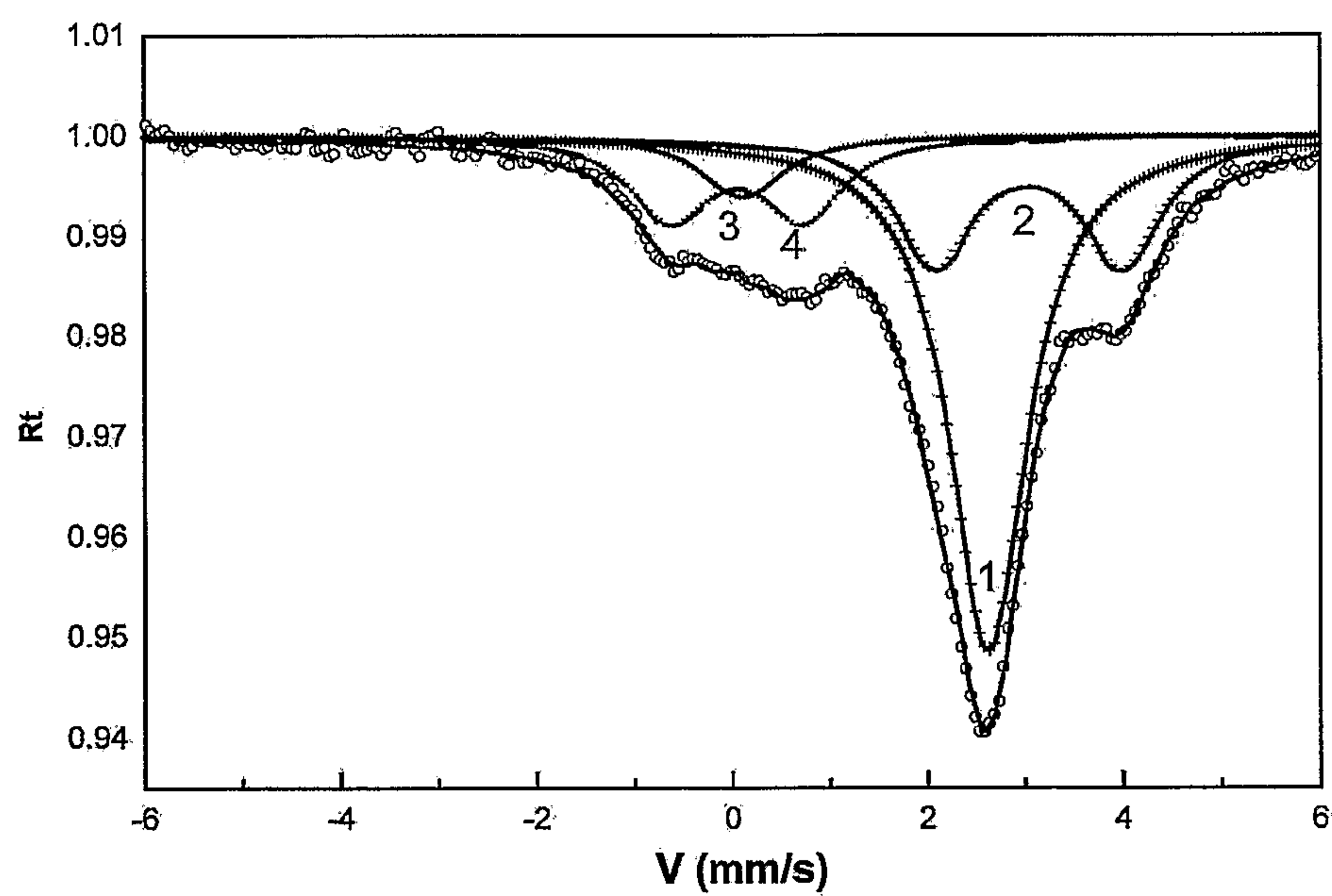


FIG. 11

9 / 10

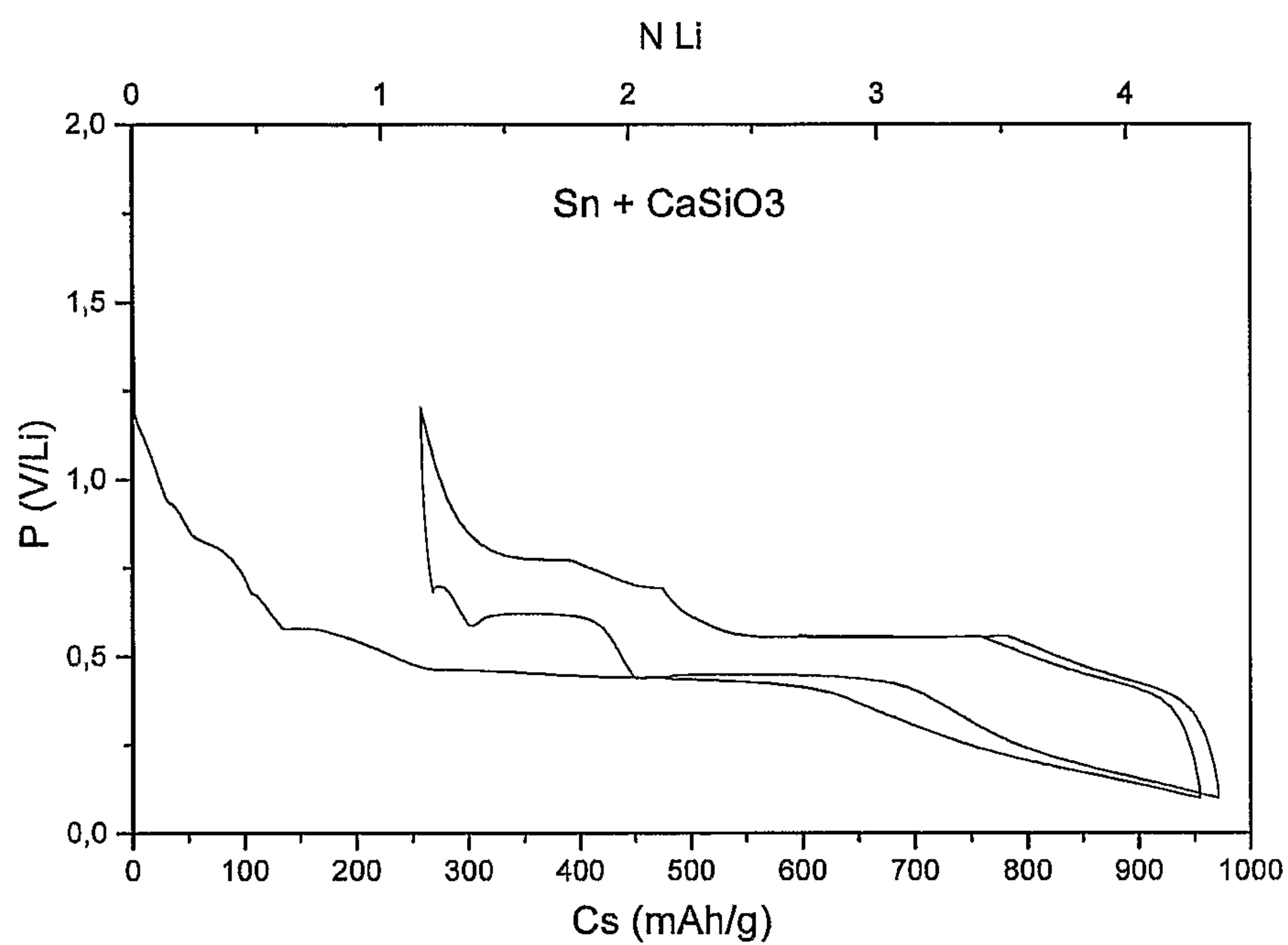


FIG. 12

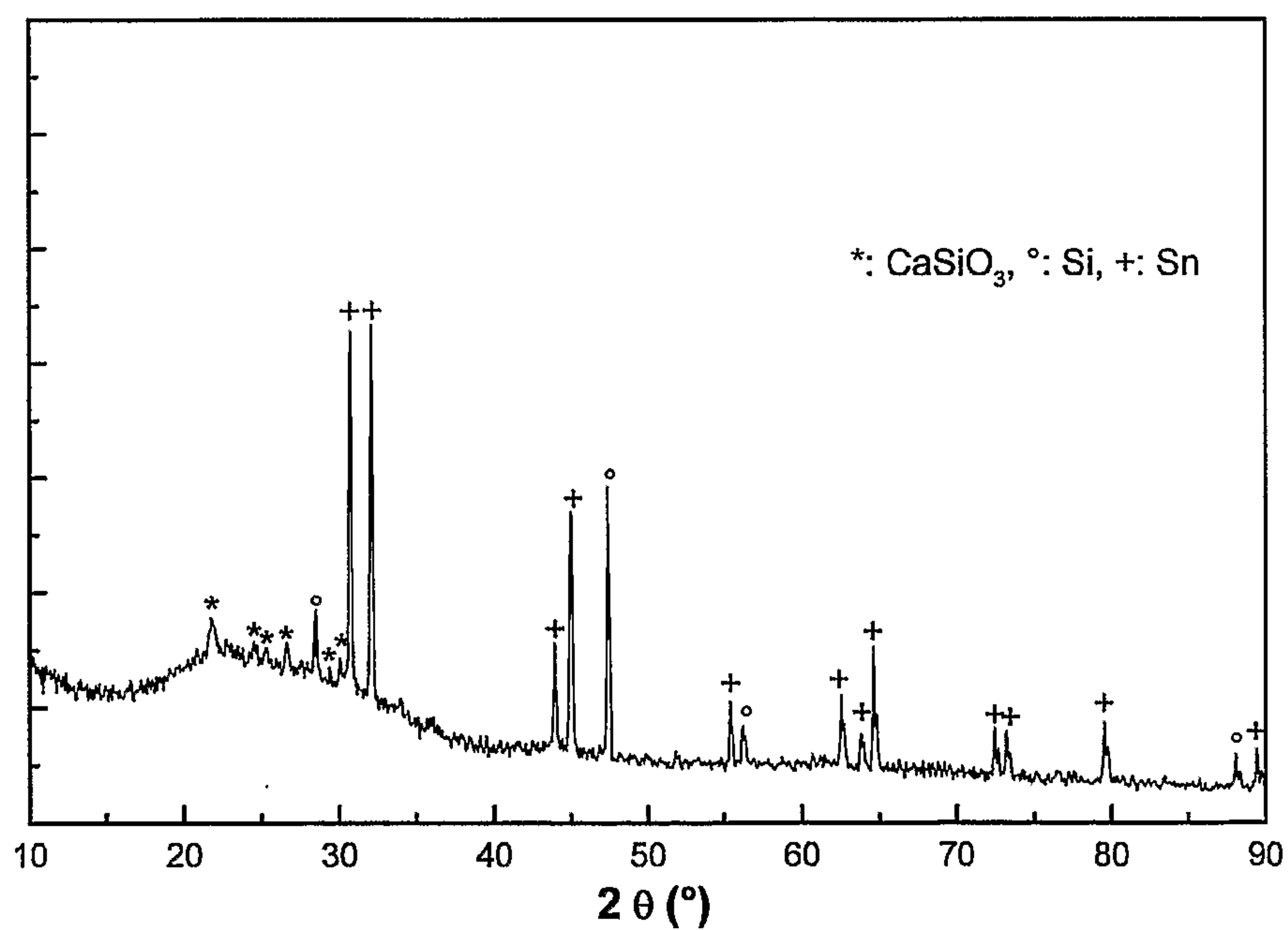


FIG. 13

10 / 10

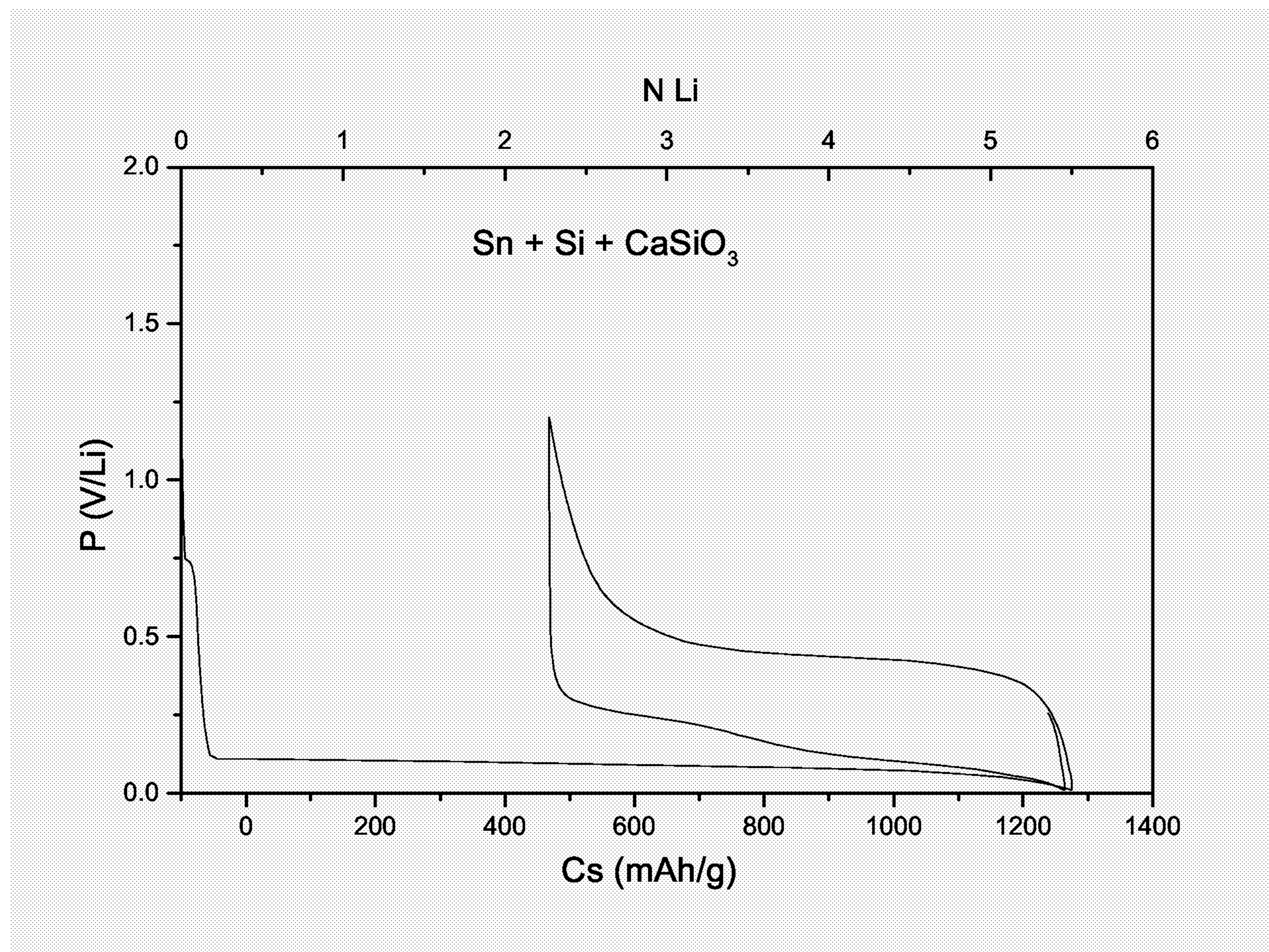


FIG. 14

