

(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
6 septembre 2013 (06.09.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2013/128115 A1

(51) Classification internationale des brevets :

H01M 4/58 (2010.01) **H01M 4/136** (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) **H01M 4/62** (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) **H01M 10/052** (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01) **H01M 10/054** (2010.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2013/050397

(22) Date de dépôt international :

27 février 2013 (27.02.2013)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR 1251854 29 février 2012 (29.02.2012) FR

(71) Déposants : **UNIVERSITE DE PICARDIE JULES VERNE [FR/FR]**; Chemin du Thil, F-80000 Amiens (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]**; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs : **REYNAUD, Marine**; 129 avenue Président Roosevelt, F-26600 Tain l'hermitage (FR). **ATI, Mohamed**; Appt 462, 1 rue du Président Kennedy, F-80000 Amiens (FR). **CHOTARD, Jean-Noël**; 26 rue Diderot, F-80000 Amiens (FR). **TARASCON, Jean-Marie**; 11, rue Ronsard, F-91540 Mennecy (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : SULFATES USEFUL AS ELECTRODE MATERIALS

(54) Titre : SULFATES UTILES COMME MATÉRIAUX D'ÉLECTRODE

(57) Abstract : According to the invention, said material is characterized in that it contains, as an positive electrode active material, at least one iron and alkali sulfate in which the iron is in the +II oxidation state and which has the formula $(Na_{1-a}Li_b)_xFe_y(SO_4)_z$ (I), where the subscripts a, b, x, y and z are selected so as to ensure the electroneutrality of the compound, with $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 2$, $1 \leq z \leq 3$, and $2 \leq (2z-x)/y \leq 3$, such that at least a portion of the iron is in the +II oxidation state, with the exception of the compound $Li_2Fe_2(SO_4)_3$. The invention is useful, in particular, as a positive electrode material in an alkali-ion battery.

(57) Abrégé : Ledit matériau est caractérisé en ce qu'il contient, à titre de matière active d'électrode positive, au moins un sulfat de fer à l'état d'oxydation +II et d'alcalin répondant à la formule $(Na_{1-a}Li_b)_xFe_y(SO_4)_z$ (I) dans laquelle les indices a, b, x, y et z sont choisis de manière à assurer l'électroneutralité du composé, avec $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 2$, $1 \leq z \leq 3$, et $2 \leq (2z-x)/y \leq 3$ de manière à ce qu'au moins une partie du fer soit à l'état d'oxydation +II, à l'exclusion du composé $Li_2Fe_2(SO_4)_3$. Il est utile notamment comme matériau d'électrode positive dans une batterie aux ions alcalins.

SULFATES UTILES COMME MATERIAUX D'ELECTRODE

La présente invention concerne un matériau d'électrode contenant un sulfate en tant que matière active, ainsi qu'un procédé pour son élaboration.

On connaît les batteries au lithium utilisant un composé d'insertion comme base de fonctionnement de l'électrode positive, tel que Li_xCoO_2 ($0,4 \leq x \leq 1$) qui est utilisé pur ou en solution solide avec le nickel, le manganèse et/ou l'aluminium. Les principaux obstacles à la généralisation de ce type d'électrochimie sont la rareté du cobalt et le potentiel trop positif des oxydes de transition, avec pour conséquences des problèmes de sécurité pour la batterie.

On connaît aussi les composés $\text{Li}_x\text{T}^{\text{M}}_{\text{m}}\text{Z}_{\text{y}}\text{P}_{1-\text{s}}\text{Si}_{\text{s}}\text{O}_4$ (« oxyanions ») dans lesquels T^{M} est choisi parmi Fe, Mn et Co, et Z représente un ou plusieurs éléments qui ont une valence comprise entre 1 et 5 et qui peuvent se substituer dans les sites des métaux de transition ou du lithium. Ces composés n'échangent que le lithium, et ne présentent qu'une très faible conductivité électronique et ionique. Ces handicaps peuvent être surmontés par l'utilisation de très fines particules (telles que des nanoparticules) et par le dépôt d'un revêtement de carbone par pyrolyse de composés organiques. Les inconvénients associés à l'utilisation de nano-particules sont une compacité faible (« tap density ») qui se traduit par une perte d'énergie spécifique, et ce problème est encore aggravé par le dépôt de carbone. De plus, le dépôt de carbone s'effectue à haute température, dans des conditions réductrices. En pratique, il est difficile d'utiliser des éléments de transition autres que Fe^{II} et Mn^{II} , les éléments Co^{II} et Ni^{II} étant facilement réduits à l'état métallique. Il en est de même pour Fe^{III} , Mn^{III} , Cr^{III} , V^{III} , V^{IV} qui sont des dopants intéressants pour augmenter la conductivité ionique ou électronique.

D'autres composés ont été proposés, notamment des composés répondant à la formule générale $\text{A}_a\text{M}_b(\text{SO}_4)_c\text{Z}_d$ dans laquelle A représente au moins un métal alcalin, Z représente au moins un élément choisi parmi F et OH, et M représente au moins un cation de métal divalent ou trivalent. L. Sebastian, *et al.*, [J. Mater. Chem., 2002, 374-377] décrivent la préparation de LiMgSO_4F par voie céramique, ainsi que la structure cristallographique dudit composé qui est isotypique de la structure de la Tavorite LiFePO_4OH . Les auteurs mentionnent la conduction ionique élevée de ce composé, et suggèrent que les composés LiMSO_4F dans lesquels M est Fe, Co ou Ni qui seraient isostructuraux semblent importants pour l'insertion/extraction redox de lithium impliquant des états d'oxydation $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$. Les auteurs précisent également que la préparation des composés de Fe, Ni ou Co

par voie céramique est en cours, mais aucune publication postérieure sur ces composés n'a été faite.

En outre, la demande de brevet US-2005/0163699 décrit la préparation par voie céramique des composés $A_aM_b(SO_4)_cZ_d$ précités. La technique est illustrée par 5 des exemples concrets concernant des composés dans lesquels M est Ni, Fe, Co, Mn, (MnMg), (FeZn), ou (FeCo). Ces composés sont préparés par voie céramique à partir de LiF précuseur de Li et du sulfate de l'élément ou des éléments M. Parmi ces composés, les plus intéressants sont les composés qui contiennent Fe, car outre leur coût relativement faible, ils sont susceptibles sur la base de considérations 10 structurales et chimiques (notamment l'ionocovalence des liaisons) de présenter des propriétés électrochimiques intéressantes dans une gamme de potentiel souhaitable pour garantir une utilisation fiable pour des applications de grands volumes. Pour des raisons d'effet inductif, les sulfates devraient présenter des potentiels plus élevés que les phosphates, quelle que soit leur structure. Des exemples de 15 préparation de composés contenant divers éléments métalliques sont décrits, mais aucune propriété électrochimique n'est rapportée. Ainsi l'exemple 2 décrit la préparation d'un composé $LiFeSO_4F$ par une méthode céramique à 600°C qui donne un composé non homogène, puis 500 C où le composé est rouge noir, ou encore à 400°C dans l'air où le composé est rouge. Cette méthode est susceptible de 20 permettre la réduction du groupement SO_4^{2-} par Fe^{2+} en l'absence d'oxygène selon $SO_4^{2-} + 2Fe^{2+} \Rightarrow SO_2 + 2O^{2-} + 2Fe^{3+}$. La couleur rouge constatée dans les composés obtenus aux différentes températures est due à l'association O^{2+}/Fe^{3+} dans une maille cristalline tel que l'oxyde Fe_2O_3 . Il est par ailleurs connu que les composés du Fe^{II} s'oxydent à l'air dès 200°C en donnant du Fe^{III} , et la préparation 25 de l'exemple 2 à 400°C sous air le confirme. Les composés contenant du fer qui sont préparés par voie céramique à partir de LiF et de sulfate de fer selon US-2005/0163699 ne sont donc pas constitués par $LiFeSO_4F$. De même, il apparaît que les composés dans lesquels M est Co, Ni ne sont pas stables aux températures mises en œuvre lors de la préparation préconisée par voie céramique. Il n'est donc 30 pas plausible que les composés décrits dans US-2005/0163699 aient réellement été obtenus.

La demande internationale WO 2010/046608 décrit la préparation par voie ionothermale de divers composés fluorés polyanioniques de métal alcalin (Li ou Na) et de métal de transition, lesdits composés étant utiles comme matière active 35 d'électrode. Parmi ces composés, ceux dans lesquels le métal de transition est Fe sont particulièrement intéressants, en raison de la grande abondance des sources et de la non toxicité de Fe, en particulier $LiFeSO_4F$ à structure tavorite, $NaFeSO_4F$, $LiFePO_4$, $LiFePO_4F$, $LiFePO_4$ $Na_2Fe_{0.95}Mn_{0.05}PO_4F$, $LiFe_{1-y}Mn_ySO_4F$.

M. Ati, *et al.* [Electrochemistry Communications 13, (2011) 1280-1283] décrivent la préparation d'un composé pur de formule LiFeSO₄F à structure triplite.

D'autres sulfates de fer, mais cette fois non fluorés, ont été précédemment rapportés en tant que matériaux actifs d'électrode positive. Plusieurs groupes, dont 5 Okada *et al.* [Proceedings of the 36th International Power Sources Symposium, (1994) 110-113], Takacs *et al.* [Hyperfine interactions 40, (1988) 347-350] et Arai *et al.* [demande de brevet EP 0743692] ont montré qu'il était possible d'insérer reversiblement du lithium dans Fe₂(SO₄)₃ par réduction de ce matériau par voie électrochimique ou par voie chimique. Toutefois la synthèse directe de 10 Li_xFe₂(SO₄)₃ n'a jamais été rapportée.

Le brevet US 5,908,716 décrit des composés à base de sulfate et d'au moins un métal de transition, ainsi que leur utilisation à titre de matière active d'électrode positive. Ces composé répondent à la formule A_xM_y(SO₄)_z dans laquelle x, y et z sont >0, A est choisi parmi les métaux alcalins, M représente un métal, de 15 préférence un métal de transition. Les composés à base de fer spécifiquement cités dans ce document sont les suivants : Li₃Fe(SO₄)₃, Li₁Fe₁(SO₄)₂, Na₃Fe(SO₄)₃, ainsi que les compositions intermédiaires Li_{x1}Na_{x2}V_{y1}Fe_{y2}(SO₄)₂ et Li_{x1}Na_{x2}V_{y1}Fe_{y2}(SO₄)₃. Le brevet US 5,908,716 ne rapporte cependant aucune caractérisation structurale de ces composés, ni aucune donnée électrochimique, ce 20 qui ne permet pas de prouver que ces matériaux ont réellement été obtenus. En outre, l'ensemble des matériaux à base de Fe proposés à titre d'exemples contiennent du fer à l'état d'oxydation +III, et ne peuvent donc pas être oxydés afin de servir de source de lithium, contrairement à ce qui est indiqué dans le brevet US 5,908,716.

25 Or, en pratique, les technologies de batteries Li-ion ou Na-ion sont initialement assemblées à l'état déchargé, c'est-à-dire en utilisant un matériau actif à l'électrode négative ne pouvant pas initialement libérer d'ions alcalin (ex : électrodes à base de graphite, de carbone amorphe, de Li₄Ti₅O₁₂, etc). Le matériau actif à l'électrode positive doit par conséquent être le matériau source d'ions alcalin, c'est-à-dire qu'il doit être capable de libérer des ions alcalins lorsqu'il est oxydé. Dans le cas d'un composé à base de fer, la formule chimique d'un matériau d'électrode positive doit donc contenir initialement des atomes de lithium dans sa structure ainsi que des atomes de fer à l'état d'oxydation +II. Cependant, il s'avère que le fer à l'état d'oxydation +II s'oxyde très facilement en fer +III. Les composés 30 à base de fer +III sont en effet des composés très stables. Il est donc plus difficile de stabiliser des phases à base de fer +II que des phases à base de fer +III. Il faut 35

pour cela travailler dans des conditions très particulières et difficiles à mettre en œuvre, par exemple en milieu acide ou en milieu réducteur.

D'autre part, un critère important de sélection d'un composé en tant que matière active de cathode pour une batterie fonctionnant par circulation d'ions alcalins (Li ou Na) est un potentiel de fonctionnement élevé. Parmi les composés contenant Fe comme métal de transition, les potentiels de fonctionnement rapportés sont de 3,4 V vs. Li⁰/Li⁺ pour LiFePO₄, 3,6 V vs. Li⁰/Li⁺ pour Fe₂(SO₄)₃, 3,6 V vs. Li⁰/Li⁺ pour LiFeSO₄F à structure tavorite, et 3,9V vs. Li⁰/Li⁺ pour LiFeSO₄F à structure triplite.

Il est admis dans le domaine technique que le potentiel de fonctionnement d'une électrode contenant un composé polyanionique augmente avec l'électronegativité du groupe anionique. Ces observations sont expliquées par les concepts d'ionocovalence et d'effet inductif (Cf. notamment Padhi, A. K., *et al.* [J. Electrochem. Soc. 144, 2581-2586 (1997)] et Padhi, A. K., *et al.* [J. Electrochem. Soc. 145, 1518-1520 (1998)]). Ainsi on s'attend par exemple à ce que (i) un matériau contenant des sulfates présente un potentiel électrochimique supérieur au matériau analogue contenant des phosphates, (ii) un matériau contenant deux groupements (SO₄)²⁻ présente un potentiel électrochimique supérieur à un matériau analogue contenant seulement un groupement sulfate, (iii) un matériau contenant un groupement (SO₄)²⁻ et un anion F⁻ présente un potentiel électrochimique supérieur à un matériau analogue contenant deux groupements (SO₄)²⁻.

Cependant les inventeurs ont pu stabiliser des composés polyanioniques à base de sulfate, de fer à l'état d'oxydation +II et de métal alcalin, et qui, de manière surprenante, permettent d'atteindre des potentiels élevés, alors même qu'ils ne contiennent pas de fluor, lequel peut poser des problèmes de sécurité tant dans la production que dans l'utilisation des dispositifs électrochimiques.

Le but de la présente invention est de fournir un nouveau matériau d'électrode contenant des métaux alcalins et du fer à l'état d'oxydation +II, dépourvu de fluor et qui présente néanmoins un potentiel de fonctionnement élevé, ainsi qu'un procédé qui permet de produire ledit matériau de manière fiable, rapide et économique.

Un matériau d'électrode selon la présente invention est caractérisé en ce qu'il contient, à titre de matière active d'électrode positive, au moins un sulfate de fer à l'état d'oxydation +II et d'alcalin répondant à la formule (Na_{1-a}Li_b)_xFe_y(SO₄)_z (I) dans laquelle les indices a, b, x, y et z sont choisis de manière à assurer l'électroneutralité du composé, avec 0≤a≤1, 0≤b≤1, 1≤x≤3, 1≤y≤2, 1≤z≤3, et 2 ≤ (2z-x)/y < 3 de manière à ce qu'au moins une partie du fer soit à l'état d'oxydation

+II, à l'exclusion du composé $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dont l'utilisation à titre de matière active d'électrode positive a déjà été décrite, notamment dans la demande de brevet EP 0 743 692.

Sont exclus de l'objet de la présente invention les composés de formule (I) 5 ne contenant pas de fer à l'état d'oxydation +II (c'est-à-dire pour lesquels $(2z-x)/y = 3$), tels que par exemple $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ et $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$.

Un matériau d'électrode de l'invention contient de préférence au moins 50% en poids de composé de formule (I), plus préférentiellement au moins 80% en poids.

10 Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, le matériau d'électrode contient en outre un agent de conduction électronique, et éventuellement un liant.

La proportion d'agent de conduction électronique est de préférence inférieure à 15% en poids.

La proportion de liant est de préférence inférieure à 10%.

15 Les sulfates de formule (I) utilisés comme matière active dans un matériau d'électrode selon l'invention sont nouveaux, à l'exception du composé $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, qui n'a cependant jamais été obtenu par synthèse directe (c'est-à-dire autrement que par réduction du composé $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Ils constituent à ce titre un autre objet de l'invention.

20 Parmi les sulfates de formule (I) ci-dessus, et particulièrement intéressants en tant que matière active d'un matériau d'électrode de la présente invention, on peut citer en particulier $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, et les sulfates mixtes de formule (I') $(\text{Na}_{1-a}\text{Li}_b)_x\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ dans laquelle $1 \leq x \leq 3$ et avec $0 < a < 1$ et $0 < b < 1$.

25 Le composé $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/c$). Ses paramètres de maille sont : $a=4.9871(1)\text{\AA}$, $b=8.2043(1)\text{\AA}$, $c=8.8274(1)\text{\AA}$, $\beta=121.748(1)^\circ$.

Le composé $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ cristallise dans le système $P2_1/n$. Ses paramètres de maille sont $a=8.9511(7)\text{\AA}$, $b=10.3745(7)\text{\AA}$, $c=15.0776(9)\text{\AA}$, $\beta=90.390(7)^\circ$, $V=1400.1(2)\text{\AA}^3$.

30 Un sulfate de formule (I) selon la présente invention peut être préparé par voie céramique, à partir de sulfates précurseurs, en particulier à partir de sulfate de lithium, de sulfate de sodium et de sulfate de fer. Les précurseurs sont mélangés en utilisant des quantités correspondant à la stoechiométrie du sulfate de formule (I). Les précurseurs peuvent être mélangés par exemple dans un broyeur afin de 35 favoriser le contact intime entre les précurseurs. Le mélange est ensuite soumis à

un traitement thermique à une température entre 100 et 350°C. Le sulfate de formule (I) contenant du fer à l'état d'oxydation +II, le traitement thermique doit être réalisé sous atmosphère inerte ou réductrice afin d'empêcher l'oxydation du Fe^{II+} en Fe^{III+}. La synthèse peut par exemple être effectuée sous vide ou dans une 5 atmosphère de gaz inerte (argon par exemple).

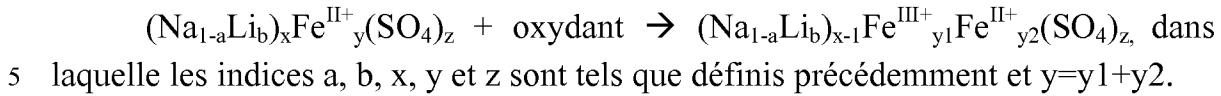
Un sulfate de formule (I) selon la présente invention peut également être préparé par voie ionothermale, à partir des mêmes sulfates précurseurs que ceux mentionnés pour la voie céramique, en particulier à partir de sulfate de lithium, de sulfate de sodium et de sulfate de fer. Les précurseurs sont mélangés, en utilisant 10 des quantités correspondant à la stoechiométrie du sulfate de formule (I). Le mélange des précurseurs est ensuite dispersé dans un liquide ionique. La suspension ainsi formée est introduite dans un réacteur, dans lequel elle est soumise à un traitement thermique pendant quelques heures à une température supérieure à 100°C. La température maximum est déterminée par la stabilité du liquide ionique 15 utilisé (par exemple par sa température de décomposition).

Par liquide ionique, on entend un composé qui ne contient que des anions et des cations qui compensent leur charges, et qui est liquide à la température de la réaction de formation des composés de l'invention, soit pur, soit en mélange avec un additif. L'utilisation d'un liquide ionique constitue un milieu réactionnel inerte, 20 qui prévient l'oxydation du fer +II. A titre de liquide ionique utilisable pour la préparation des sulfates de formule (I), on préfère tout particulièrement le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI-TFSI).

Un sulfate de formule (I) selon la présente invention peut également être préparé par voie « frittage flash », également connue sous la dénomination SPS 25 qui est l'acronyme de l'expression anglophone « *Spark Plasma Sintering* », à partir des mêmes sulfates précurseurs que ceux mentionnés pour la voie céramique, en particulier à partir de sulfate de lithium, de sulfate de sodium et de sulfate de fer. Les précurseurs sont mélangés, en utilisant des quantités correspondant à la stoechiométrie du sulfate de formule (I). Le mélange des sulfates précurseurs est 30 ensuite placé dans une matrice en carbone dans un appareil de frittage flash (SPS) et le mélange est soumis à un chauffage rapide à des températures comprises entre 100 et 400°C pour une durée de quelques minutes à quelques heures tandis qu'il est pressé à une pression supérieure à 1 bar.

Quelle que soit la voie de synthèse choisie, les sulfates précurseurs peuvent 35 être des sulfates hydratés ou des sulfates déshydratés. Les sulfates déshydratés sont obtenus par simple traitement thermique des sulfates hydratés commerciaux jusqu'à la température de déshydratation propre à chacun d'entre eux.

Un sulfate de formule (I) dans lequel au moins une partie du fer est à l'état de $\text{Fe}^{\text{III}+}$ peut également être obtenu par oxydation chimique ou électrochimique du sulfate analogue contenant seulement du $\text{Fe}^{\text{II}+}$ selon la réaction générale :



Parmi les agents oxydants appropriés, on peut citer en particulier NO_2BF_4 .

Le composé $\text{Li}_2\text{Fe}^{\text{II}+}(\text{SO}_4)_2$ est préparé de préférence à partir de Li_2SO_4 et FeSO_4 déshydratés. Les sulfates déshydratés sont obtenus à partir des produits commerciaux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les deux précurseurs, déshydratés ou 10 non, sont mélangés sous atmosphère inerte, en utilisant des quantités correspondant à la stoechiométrie du matériau final. Le mélange est ensuite placé dans une atmosphère inerte, puis soumis à un traitement thermique à une température entre 200°C et 350°C. Le mélange des précurseurs peut être effectué à l'aide d'un broyeur de type SPEX, par exemple pendant deux fois 30 minutes. L'atmosphère 15 inerte peut être une atmosphère d'argon ou une enceinte sous vide primaire. L'enceinte sous vide primaire peut être une ampoule de quartz ou de Pyrex®. Le traitement thermique est effectué à une température de préférence supérieure à 300°C. La durée du traitement thermique est de préférence supérieure à 12 heures. Le mélange de précurseurs soumis au traitement thermique peut être mis sous 20 forme de pastilles, ce qui favorise le contact entre les précurseurs, la possibilité pour les espèces de migrer, et ainsi l'obtention d'une réaction complète et de produits purs.

Le composé $\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{II}+}(\text{SO}_4)_2$ peut être préparé à partir de Na_2SO_4 et $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Les précurseurs en quantités stoechiométriques sont mélangés sous 25 atmosphère inerte. Le mélange est ensuite placé sous une atmosphère inerte, puis soumis à un traitement thermique à une température entre 140 et 300°C. L'atmosphère inerte peut être de l'azote ou de l'argon par exemple. Le traitement thermique peut être réalisé directement sur le mélange de précurseurs à l'état de poudres. Les précurseurs peuvent être mélangés par broyage mécanique, par 30 exemple à l'aide d'un broyeur de type SPEX pendant 20 minutes. Les précurseurs peuvent en outre être mélangés par dissolution des précurseurs dans l'eau et évaporation entre 20 C et 100 C sous agitation. Dans ce mode de réalisation, il est préférable de travailler dans des conditions anoxiques, afin d'éviter l'oxydation de $\text{Fe}^{\text{II}+}$ en $\text{Fe}^{\text{III}+}$.

35 Un sulfate de formule $(\text{Na}_{1-a}\text{Li}_b)_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ (I) peut être obtenu par voie électrochimique à partir d'un sulfate de formule $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ dans laquelle y et z sont tels que définis précédemment pour les sulfates de formule (I) et avec $1 \leq x \leq 3$,

correspondant à la formule (I) dans laquelle $a=0$ et $b=0$. Le procédé est mis en œuvre dans une cellule électrochimique dans laquelle la matière active de l'électrode positive est le composé $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$, l'anode une anode contenant du lithium, et l'électrolyte contient un sel de lithium. On soumet la cellule 5 électrochimique à un cycle de charge/décharge dans la gamme de potentiel appropriée, par exemple entre 2,0 et 4,2V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Au cours du cyclage, des ions Na^+ se désinsèrent et des ions Li^+ s'insèrent dans le composé hôte $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ et la formule du sulfate obtenu est $\text{Na}_{x'-T}\text{Li}_T\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ (avec $0 \leq T \leq x'$ et $0 \leq T' \leq x'$) qui peut également s'écrire sous la forme : $(\text{Na}_{1-T/x'}\text{Li}_{T/x'})_{x'}\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ où $a=T/x'$, 10 $b=T'/x'$ et $x=x'$). Cette voie électrochimique est particulièrement avantageuse pour accéder aux sulfates mixtes de formule (I') $(\text{Na}_{1-a}\text{Li}_b)_x\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ telle que décrite ci-dessus.

Un sulfate de formule $(\text{Na}_{1-a}\text{Li}_b)_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ (I) peut être obtenu par voie électrochimique à partir d'un sulfate de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ correspondant à la 15 formule (I) dans laquelle y et z sont tels que définis précédemment pour les sulfates de formule (I) et avec $1 \leq x' \leq 3$, correspondant à la formule (I) avec $a=1$ et $b=1$. Le procédé est mis en œuvre dans une cellule électrochimique dans laquelle la matière active de l'électrode positive est le composé $\text{Li}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$, l'anode est une anode contenant du sodium, et l'électrolyte contient un sel de sodium. On soumet la 20 cellule électrochimique à un cycle charge/décharge dans la gamme de potentiel appropriée, par exemple entre 2,8 et 4,5V vs. $\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$. Au cours du cyclage, des ions Li^+ se désinsèrent et des ions Na^+ s'insèrent dans le composé hôte $\text{Li}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ et la formule du sulfate obtenu est $\text{Na}_T\text{Li}_{x'-T}\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$, (avec $0 \leq T \leq x'$ et $0 \leq T' \leq x'$) (qui peut également s'écrire sous la forme : $(\text{Na}_{1-(1-T)}\text{Li}_{x'-T})\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ où 25 $a'=a*x=1-T$ et $b'=b*x=x'-T'$). Cette voie électrochimique est particulièrement avantageuse pour accéder aux sulfates mixtes de formule (I') $(\text{Na}_{1-a}\text{Li}_b)_x\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ telle que décrite ci-dessus.

Un matériau d'électrode contenant le composé (I) selon l'invention peut être utilisé dans divers dispositifs électrochimiques. A titre d'exemple, un matériau 30 d'électrode de l'invention peut être utilisé pour la fabrication d'électrodes dans des dispositifs électrochimiques fonctionnant par circulation d'ions alcalins (Li^+ ou Na^+) dans l'électrolyte, tels que notamment les batteries, les supercondensateurs et les systèmes électrochromes.

Une électrode contenant un matériau d'électrode selon l'invention peut être 35 préparée en déposant sur un collecteur de courant, une composition d'électrode positive contenant un sulfate de formule (I). Ladite composition contient de préférence en outre un agent de conduction électronique, et éventuellement un liant. La teneur en sulfate dans ladite composition est de préférence au moins égale à

50% en poids, plus préférentiellement au moins égale à 80% en poids. La teneur en agent de conduction électronique est inférieure à 15% en poids, et la teneur en liant est inférieure à 10%.

Ladite composition d'électrode est obtenue en mélangeant les constituants 5 dans les proportions appropriées. Le mélange peut être effectué en particulier par broyage mécanique.

L'agent de conduction électronique peut être par exemple un noir de carbone, un noir d'acétylène, du graphite naturel ou synthétique, des nanotubes de carbone.

10 Le liant éventuel de l'électrode positive est de préférence un polymère qui a un module d'élasticité élevé (de l'ordre de plusieurs centaines de MPa), et qui est stable dans les conditions de température et de voltage dans lesquelles l'électrode est destinée à fonctionner. A titre d'exemples, on peut citer les polymères fluorés [tels qu'un poly(fluorure de vinyle) ou un poly(tétrafluorure d'éthylène)], les 15 carboxyméthylcelluloses (CMC), les copolymères d'éthylène et de propylène, ou un mélange d'au moins deux de ces polymères.

Lorsque le matériau de l'électrode de travail contient un liant polymère, il est avantageux de préparer une composition contenant le sulfate de formule (I), le liant, un solvant volatil, et éventuellement un agent de conduction ionique, 20 d'appliquer ladite composition sur un collecteur de courant, et d'éliminer le solvant volatil par séchage. Le solvant volatil peut être choisi par exemple parmi l'acétone, le tétrahydrofurane, le diéthyléther, l'hexane, et la N-méthylpyrrolidone.

La quantité de matériau déposée sur le collecteur de courant est de préférence telle que la quantité de composé selon l'invention soit comprise entre 0,1 25 et 200 mg par cm², de préférence de 1 à 50 mg par cm². Le collecteur de courant peut être constitué par une grille ou une feuille d'aluminium, de titane, de papier de graphite ou d'acier inoxydable.

Une électrode selon l'invention peut être utilisée dans une cellule électrochimique comprenant une électrode positive et une électrode négative 30 séparées par un électrolyte. L'électrode selon l'invention constitue l'électrode positive.

L'électrode négative peut être constituée par du lithium métallique ou un alliage de lithium, du sodium métallique ou un alliage de sodium, un oxyde de métal de transition formant par réduction une dispersion nanométrique dans de 35 l'oxyde de lithium, ou un nitrule double de lithium et d'un métal de transition.

L'électrode négative peut en outre être constituée par un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions Li⁺ à des potentiels inférieurs à celui de l'électrode positive, de préférence inférieur à 1,6 V.

Comme exemples de tels matériaux, on peut citer les oxydes à bas potentiel 5 ayant pour formule générale Li_{1+y+x/3}Ti_{2-x/3}O₄ (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1), Li_{4+x'}Ti₅O₁₂ (0 ≤ x' ≤ 3), le carbone et les produit carbonés issus de la pyrolyse de matières organiques, ainsi que les dicarboxylates.

Comme exemples d'éléments pouvant former des alliages avec le lithium, on peut citer par exemple Sn et Si. Comme exemple d'éléments pouvant former des 10 alliages avec le sodium, on peut citer par exemple Pb.

L'électrolyte comprend avantageusement au moins un sel de lithium ou de sodium en solution dans un solvant liquide aprotique polaire, dans un polymère solvatant éventuellement plastifié par un solvant liquide ou un liquide ionique, ou dans un gel constitué par un solvant liquide gélifié par addition d'un polymère 15 solvatant ou non solvatant.

Le sel de l'électrolyte peut être choisi parmi les sels classiquement utilisés dans le domaine technique, en particulier les sels d'acides forts, tels que par exemple les sels ayant un anion ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, et les sels ayant un anion perfluoroalcanesulfonate, bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide, bis(perfluoroalkyl-20 sulfonyl)méthane ou tris(perfluoroalkylsulfonyl)méthane.

Lorsque l'électrode négative est du lithium ou un composé d'insertion d'ions lithium, le sel de l'électrolyte est un sel de lithium. LiClO₄ est particulièrement préféré.

Lorsque l'électrode négative est du sodium ou un composé d'insertion d'ions 25 sodium, le sel de l'électrolyte est un sel de sodium. NaClO₄ est particulièrement préféré.

Lorsque l'électrolyte est un électrolyte liquide, le solvant liquide est de préférence un solvant organique liquide aprotique polaire choisi par exemple parmi les éthers linéaires et les éthers cycliques, les esters, les nitriles, les dérivés nitrés, 30 les amides, les sulfones, les sulfolanes, les alkylsulfamides et les hydrocarbures partiellement hydrogénés. Les solvants particulièrement préférés sont le diéthyl-éther, le diméthoxyéthane, le glyme, le tétrahydrofurane, le dioxane, le diméthyldéthylhydrofurane, le formiate de méthyle ou d'éthyle, le carbonate de propylène ou d'éthylène, les carbonates d'alkyle (notamment le carbonate de diméthyle, le 35 carbonate de diéthyle et le carbonate de méthylpropyle), les butyrolactones, l'acétonitrile, le benzonitrile, le nitrométhane, le nitrobenzène, la diméthylformamide, la

diéthylformamide, la N-méthylpyrrolidone, la diméthylsulfone, la tétraméthylène sulfone, la tétraméthylène sulfone et les tétraalkylsulfonamides ayant de 5 à 10 atomes de carbone.

Lorsque l'électrolyte est un solvant polymère polaire, il peut être choisi 5 parmi les polymères solvatants, réticulés ou non, portant ou non des groupes ioniques greffés. Un polymère solvatant est un polymère qui comporte des unités solvatantes contenant au moins un hétéroatome choisi parmi le soufre, l'oxygène, l'azote et le fluor. A titre d'exemple de polymères solvatants, on peut citer les polyéthers de structure linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base 10 de poly(oxyde d'éthylène), ou les copolymères contenant le motif oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène ou allylglycidyléther, les polyphosphazènes, les réseaux réticulés à base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ou les réseaux obtenus par polycondensation et portant des groupements qui permettent l'incorporation de groupements réticulables. On peut également citer les 15 copolymères à blocs dans lesquels certains blocs portent des fonctions qui ont des propriétés rédox. Bien entendu, la liste ci-dessus n'est pas limitative, et tous les polymères présentant des propriétés solvatantes peuvent être utilisés.

Le solvant de l'électrolyte peut comprendre simultanément un solvant liquide aprotique choisi parmi les solvants liquides aprotiques cités ci-dessus et un 20 solvant polymère polaire comprenant des unités contenant au moins un hétéroatome choisi parmi le soufre, l'azote, l'oxygène et le fluor. A titre d'exemple d'un tel polymère polaire, on peut citer les polymères qui contiennent principalement de unités dérivées de l'acrylonitrile, du fluorure de vinylidène, de la N-vinylpyrrolidone ou du méthacrylate de méthyle. La proportion de liquide 25 aprotique dans le solvant peut varier de 2% (correspondant à un solvant plastifié) à 98% (correspondant à un solvant gélifié).

La présente invention est illustrée par les exemples de réalisation suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Exemple 1

Préparation de $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ par voie céramique

La synthèse a été effectuée en utilisant un sulfate de lithium déshydraté et un sulfate de Fe déshydraté.

Le sulfate de fer déshydraté FeSO_4 a été obtenu par chauffage sous vide primaire à 280°C du composé $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, lui-même préparé par déshydration du 35 composé commercial $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans un liquide ionique EMI-TFSI à 160°C.

Le sulfate de lithium déshydraté Li_2SO_4 a été obtenu par chauffage sous air à 300°C du composé commercial $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

On a mélangé des quantités équimolaires de Li_2SO_4 et de FeSO_4 et on a soumis le mélange à deux broyages successifs de 30 minutes dans un broyeur SPEX®. On a ensuite pastillé le mélange de poudres ainsi obtenu à l'aide d'une presse uniaxiale. On a ensuite introduit la pastille dans une ampoule de quartz, laquelle a été scellée sous vide. L'ampoule a ensuite été placée dans un four et soumise à un traitement thermique à 320°C pendant 12 heures.

Exemple 2

10

Préparation de $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ par voie ionothermale

La synthèse a été effectuée en utilisant un sulfate de lithium hydraté et un sulfate de Fe monohydraté.

Le sulfate de fer monohydraté $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été obtenu en mélangeant le composé commercial $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ au liquide ionique EMI-TFSI, et en portant cette suspension à 140°C pendant deux heures. Le sulfate de fer monohydraté $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a ensuite été récupéré par centrifugation de la suspension, puis lavé trois fois à l'acétate d'éthyle avant d'être séchés sous vide.

Le sulfate de lithium déshydraté $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est un composé commercial.

On a mélangé des quantités équimolaires de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et 20 on a soumis le mélange à un broyage de 20 minutes dans un broyeur SPEX®. On a ensuite submergé le mélange de poudres ainsi obtenu par du liquide ionique EMI-TFSI dans une bombe Parr® fermée sous air. Le réacteur a été placé dans un four et porté à 300°C pendant 12 heures.

Exemple 3

25

Préparation de $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ par « frittage flash » (SPS)

La synthèse par voie SPS a été effectuée en utilisant un sulfate de lithium déshydraté et un sulfate de fer déshydraté.

Le sulfate de fer monohydraté $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été obtenu en mélangeant le composé commercial $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ au liquide ionique EMI-TFSI, et en portant cette suspension à 140°C pendant deux heures. Le sulfate de fer monohydraté $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a ensuite été récupéré par centrifugation de la suspension, puis lavé trois fois à l'acétate d'éthyle avant d'être séchés sous vide. Ce sulfate de fer monohydraté $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a ensuite été déshydraté en chauffant la poudre à 280°C pendant 8 heures sous vide primaire pour obtenir le sulfate de fer anhydre FeSO_4 .

Le sulfate de lithium déshydraté Li_2SO_4 a été préparé en chauffant le sulfate de lithium monohydraté commercial à 350°C pendant 5 heures.

On a mélangé des quantités équimolaires de Li_2SO_4 et de FeSO_4 et on a soumis le mélange à trois broyages de 45 minutes successifs dans un broyeur SPEX®. Environ 300 mg de ce mélange a ensuite été introduit dans une matrice en carbone (Mersen 2333) de diamètre interne 10 mm, entre deux feuilles de carbone (Papyex®). L'ensemble a été installé dans un appareil SPS HPD 10 FCT relié à une boite-à-gants sous argon. La poudre y a alors a été pressée à 50 MPa et a subi un traitement thermique de 20 minutes à 320°C (vitesse de chauffe 75°C/min via une séquence de 1 pulse de 1 ms en polarisation continue) sous vide.

Exemple 4

Caractérisation par diffraction des rayons X de $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ obtenu par voie céramique

Le composé obtenu dans l'exemple 1 ci-dessus a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) avec la radiation $\text{K}\alpha$ du Cobalt. Le diagramme est représenté sur la figure 1 annexée.

La structure de la phase $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ a été résolue et la figure 1 montre l'affinement Rietveld du diagramme de DRX enregistré pour l'échantillon préparé à l'exemple 1.

20

Exemple 5

Activité électrochimique de $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ obtenu par voie céramique

Le composé $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ de l'exemple 1 ci-dessus a été testé en tant que matériau d'électrode positive dans une cellule Swagelok® dans laquelle l'électrode négative est un film de lithium, et les deux électrodes sont séparées par un séparateur en fibre de verre imbibé par une solution 1M de LiClO_4 dans le carbonate de propylène carbonate PC. Pour l'élaboration d'une électrode positive, on a mélangé 100 mg de composé $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ et 25 mg de carbone Super P® par broyage mécanique dans un broyeur SPEX 8000® pendant 19 minutes. On a appliqué sur un collecteur de courant en acier inoxydable, une quantité de mélange correspondant à 8 mg de $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ par cm^2 .

On a fait cycler la cellule électrochimique entre 3,2 et 4,5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ à un régime de C/20.

La figure 2 annexée représente la variation du potentiel V (en Volts vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$) en fonction du taux d'insertion T du lithium dans $\text{Li}_T\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, lors du cyclage de la cellule à un régime de C/20.

La figure 3 annexée représente la courbe dérivée $dT/dV=f(V)$, V étant en Volts vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ sur l'axe des abscisses.

Les figures 2 et 3 montrent que le potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ est de 3,83 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Ce potentiel est plus important que le 5 potentiel du composé $\text{LiFe}(\text{SO}_4)\text{F}$ de structure tavorite (dont le potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ vaut 3,6 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$) alors même que $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ne contient pas de fluor. De plus, ce potentiel de 3,83 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ correspond au potentiel le plus haut jamais rapporté pour le couple redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans un composé inorganique ne contenant pas de fluor.

10 La figure 4 annexée représente la variation de la capacité CP (mAh /g) en fonction du régime cyclage C, un régime n C représentant le régime permettant de réaliser une charge complète en 1/n heure.

De la figure 4, on déduit qu'un processus de charge/décharge lent favorise le maintien de la capacité.

15

Exemple 6

Caractérisation par diffraction des rayons X de $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ obtenu par voie SPS

Le composé obtenu ci-dessus dans l'exemple 3 a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) avec la radiation $\text{K}\alpha$ du Cobalt. Le diagramme est 20 représenté sur la figure 5 annexée.

La figure 5 annexée montre l'affinement Rietveld du diagramme de DRX enregistré pour l'échantillon préparé à l'exemple 3. L'étoile signale une raie de diffraction attribuée à du graphite provenant de la matrice en graphite utilisée pour la synthèse ; le signe dièse (#) indique une très légère quantité du précurseur FeSO_4 25 n'ayant pas complètement réagi.

La comparaison de la figure 5 avec la figure 1 montre clairement que l'on obtient par voie SPS la même phase $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ que celle préparée par voie céramique.

30

Exemple 7

Activité électrochimique de $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ obtenu par voie SPS

Le composé $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ de l'exemple 3 ci-dessus a été testé en tant que matériau d'électrode positive dans une cellule Swagelok® dans laquelle l'électrode négative est un film de lithium, et les deux électrodes sont séparées par un séparateur en fibre de verre imbibé par une solution 1M de LiClO_4 dans le

carbonate de propylène carbonate PC. Pour l'élaboration d'une électrode positive, on a mélangé 100 mg de composé $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ et 25 mg de carbone Super P® par broyage mécanique dans un broyeur SPEX 8000 pendant 20 minutes. On a appliqué sur un collecteur de courant en acier inoxydable, une quantité de mélange 5 correspondant à 8 mg de $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ par cm^2 .

On a fait cycler la cellule électrochimique entre 2,8 et 4,5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ à un régime de C/20.

La figure 6 annexée représente la variation du potentiel V (en Volts vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$) en fonction du taux d'insertion x du lithium dans $\text{Li}_x\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, lors du 10 cyclage de la cellule à un régime de C/20.

La figure 6, comparée à la figure 2, montre que l'on obtient le même comportement électrochimique pour le composé $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ préparé par voie SPS ou préparé par voie céramique, avec toutefois une polarisation légèrement plus faible dans le cas de $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ préparé par voie SPS.

15

Exemple 8

Préparation de $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ par voie céramique

La synthèse a été effectuée en utilisant un sulfate déshydraté de sodium Na_2SO_4 et un sulfate de fer $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commerciaux.

On a mélangé des quantités équimolaires de Na_2SO_4 et de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et on 20 a soumis le mélange à un broyage de 20 minutes dans un broyeur SPEX 8000®. On a ainsi obtenu le composé $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous forme d'une poudre.

On a soumis ladite poudre à un traitement thermique sous un flux d'azote jusqu'à une température de 500 °C. Au cours du traitement thermique, la formation du composé $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ a été suivie par DRX avec une longueur d'onde 25 $\lambda = 1,79\text{\AA}$. L'évolution des courbes est représentée sur la figure 7 annexée. L'axe des abscisses correspondant à l'angle 2θ exprimé en degrés.

La figure 7 montre que le composé $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ se forme dès 120°C sous une forme allotropique α . Cette phase α est parfaitement stable jusqu'à 180°C, température à laquelle on commence à observer l'apparition d'un nouveau groupe 30 de pics qui vont croître au dépend des pics de diffraction de la phase $\alpha\text{-Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ jusqu'à la température de 350°C. Ce second groupe de pics de diffraction est caractéristique de la phase $\beta\text{-Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Cette seconde phase $\beta\text{-Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ est stable jusqu'à au moins 350°C. A 500°C, le diagramme de DRX enregistré met en évidence la présence de Na_2SO_4 et Fe_2O_3 , suggérant la 35 décomposition de $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ entre 350 et 500°C.

Exemple 9

Préparation de $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ et caractérisation par diffraction des rayons X

On a préparé un composé $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ selon le mode opératoire de l'exemple 8, en effectuant le traitement thermique à 170°C pendant 2 heures.

5 Le composé obtenu a été caractérisé par DRX. La figure 8 annexée représente le diagramme obtenu. Il montre les pics caractéristiques de la phase $\alpha\text{-Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

Exemple 10

Activité électrochimique de $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

10 Le composé $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ de l'exemple 9 ci-dessus a été testé en tant que matériau d'électrode positive dans une cellule Swagelok dans laquelle l'électrode est un film de métal alcalin A (lithium ou sodium), les deux électrodes étant séparées par un séparateur en fibre de verre imbibé par une solution 1M de AClO_4 dans le carbonate de propylène carbonate (PC). Pour l'élaboration d'une électrode 15 positive, on a mélangé 100 mg de composé $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ et 40 mg de carbone par broyage mécanique dans un broyeur SPEX 8000® pendant 15 minutes. On a appliqué sur un collecteur de courant en acier inoxydable, une quantité de mélange correspondant à 8 mg de sulfate par cm^2 .

Le cyclage a été effectué :

- 20 • avec une cellule électrochimique dans laquelle l'anode est du sodium à un régime de C/30 entre 2,0 et 4,2 V vs. $\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$;
- avec une cellule électrochimique dans laquelle l'anode est du lithium, à un régime de C/30 entre 2,0 et 4,2 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$.

La figure 9 annexée représente la variation du potentiel V (en V vs. 25 $\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$) en fonction du taux de désinsertion T de sodium dans le composé $\text{Na}_T\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, lors du cyclage de la cellule dans laquelle l'anode est Na et l'électrolyte contient NaClO_4 .

La figure 10 annexée est relative à une cellule dans laquelle l'anode est du lithium et le sel de l'électrolyte est LiClO_4 . La figure 10 représente la variation du 30 potentiel V (en V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$) en fonction du taux d'insertion T des métaux alcalins Na et Li dans $\text{A}_T\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ($A=\text{métal alcalin}$).

Au cours de la 1^{ère} charge, des ions Na^+ sont extraits du sulfate $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, en conjonction avec l'oxydation du $\text{Fe}^{\text{II}+}$ en $\text{Fe}^{\text{III}+}$. La formule brute du sulfate observé lors de cette première charge est alors $\text{Na}_{2-a}\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, avec $0 \leq a' \leq 1$.

Au cours de la 1^{ère} décharge, des ions Li⁺ s'insèrent dans le composé hôte Na_{2-a}·Fe(SO₄)₂, en remplacement des ions Na⁺ précédemment extraits, et le sulfate devient Na_{2-a'}Li_b·Fe(SO₄)₂, avec 0≤a'≤1, 0≤b'≤1 et 1≤2-a'+b'≤2.

Le premier cycle de décharge/charge provoque par conséquent un
5 remplacement partiel de Na par Li. Les cycles ultérieurs provoquent ensuite une désinsertion/insertion de lithium et/ou de sodium dans le sulfate formant la matière active de la cathode.

Il apparaît ainsi qu'un sulfate de type Na_{2-a'}Li_b·Fe(SO₄)₂ avec 0≤a'≤1 et
0≤b'≤1 (pouvant également s'écrire sous la forme (Na_{1-a}Li_b)_xFe(SO₄)₂ (I')) peut être
10 obtenu par voie électrochimique à partir d'un sulfate de formule brute Na₂Fe(SO₄)₂
(cas particulier de la formule (I) où a=0, b=0 et x=2).

Revendications

1. Matériau d'électrode positive, caractérisé en ce qu'il contient, à titre de matière active d'électrode positive, au moins un sulfate de fer à l'état 5 d'oxydation +II et d'alcalin répondant à la formule $(Na_{1-a}Li_b)_xFe_y(SO_4)_z$ (I) dans laquelle les indices a, b, x, y et z sont choisis de manière à assurer l'électronutralité du composé, avec $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 2$, $1 \leq z \leq 3$, et $2 \leq (2z-x)/y < 3$ de manière à ce qu'au moins une partie du fer soit à l'état d'oxydation +II, à l'exclusion du composé $Li_2Fe_2(SO_4)_3$.
- 10 2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient au moins 50% en poids de sulfate de formule (I).
3. Matériau selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient en outre un agent de conduction électronique et un liant.
- 15 4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le sulfate de formule (I) est choisi parmi $Li_2Fe(SO_4)_2$, $Na_2Fe(SO_4)_2$, et les sulfates mixtes de formule (I') $(Na_{1-a}Li_b)_xFe(SO_4)_2$ dans laquelle dans laquelle 1 ≤ x ≤ 3 et avec 0 < a < 1 et 0 < b < 1.
- 20 5. Procédé de préparation d'une électrode contenant un matériau d'électrode selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer sur un collecteur de courant, une composition d'électrode positive contenant un sulfate de formule (I).
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite composition contient en outre un agent de conduction électronique et un liant.
- 25 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la teneur en sulfate dans ladite composition est au moins égale à 50% en poids, la teneur en agent de conduction électronique est inférieure à 15% en poids, et la teneur en liant est inférieure à 10%.
- 30 8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que l'agent de conduction électronique est un noir de carbone, un noir d'acétylène, du graphite naturel ou synthétique, des nanotubes de carbone.
9. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le liant est un polymère choisi parmi les polymères fluorés, les carboxyméthylcelluloses, les copolymères d'éthylène et de propylène, ou un mélange d'au moins deux de ces polymères.

10. Sulfate de fer à l'état d'oxydation +II et d'alcalin répondant à la formule $(Na_{1-a}Li_b)_xFe_y(SO_4)_z$ (I) dans laquelle les indices a, b, x, y et z sont choisis de manière à assurer l'électroneutralité du composé, avec $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 2$, $1 \leq z \leq 3$, et $2 \leq (2z-x)/y < 3$ de manière à ce qu'au moins une partie du fer soit à l'état d'oxydation +II, à l'exclusion du composé $Li_2Fe_2(SO_4)_3$.

11. Sulfate de fer selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi $Li_2Fe(SO_4)_2$, $Na_2Fe(SO_4)_2$, et les sulfates mixtes de formule (I') $(Na_{1-a}Li_b)_xFe(SO_4)_2$ dans laquelle $1 \leq x \leq 3$ et avec $0 < a < 1$ et $0 < b < 1$.

12. Procédé de préparation d'un sulfate de formule $(Na_{1-a}Li_b)_xFe_y(SO_4)_z$ (I), dans laquelle les indices a, b, x, y et z sont choisis de manière à assurer l'électroneutralité du composé, avec $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 2$, $1 \leq z \leq 3$, et $2 \leq (2z-x)/y < 3$ de manière à ce qu'au moins une partie du fer soit à l'état d'oxydation +II, à partir de sulfate de lithium, de sulfate de sodium et de sulfate de fer, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- 15 - une étape consistant à mélanger les sulfates précurseurs en utilisant des quantités correspondant à la stoechiométrie du sulfate de formule (I),
- un traitement thermique du mélange à une température entre 100 et 350°C, le traitement thermique étant effectué sous atmosphère inerte ou réductrice.

13. Procédé de préparation d'un sulfate de formule $(Na_{1-a}Li_b)_xFe_y(SO_4)_z$ (I) dans laquelle les indices a, b, x, y et z sont choisis de manière à assurer l'électroneutralité du composé, avec $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 2$, $1 \leq z \leq 3$, et $2 \leq (2z-x)/y < 3$ de manière à ce qu'au moins une partie du fer soit à l'état d'oxydation +II à partir de sulfate de lithium, de sulfate de sodium et de sulfate de fer, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- 25 - une étape consistant à mélanger les sulfates précurseurs en utilisant des quantités correspondant à la stoechiométrie du sulfate de formule (I) ;
- la mise en suspension du mélange de sulfates dans un liquide ionique ;
- un traitement thermique de la suspension à une température entre 100°C et la température limite de stabilité de liquide ionique.

30. 14. Procédé de préparation d'un sulfate de formule $(Na_{1-a}Li_b)_xFe_y(SO_4)_z$ (I) dans laquelle les indices a, b, x, y et z sont choisis de manière à assurer l'électroneutralité du composé, avec $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 2$, $1 \leq z \leq 3$, et $2 \leq (2z-x)/y < 3$ de manière à ce qu'au moins une partie du fer soit à l'état d'oxydation +II par voie électrochimique à partir d'un sulfate de formule $Na_xFe_y(SO_4)_z$ dans

laquelle y et z sont tels que définis pour les sulfates de formule (I), caractérisé en ce que

- il est mis en œuvre dans une cellule électrochimique dans laquelle la matière active de l'électrode positive est le composé $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$, l'anode contient du lithium, et l'électrolyte contient un sel de lithium ;
- 5 - on soumet la cellule électrochimique à un cycle charge/décharge.

15. Procédé de préparation d'un sulfate de formule $(\text{Na}_{1-a}\text{Li}_b)_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ (I) dans laquelle les indices a, b, x, y et z sont choisis de manière à assurer l'électroneutralité du composé, avec $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 2$, $1 \leq z \leq 3$, et $2 \leq 10 (2z-x)/y < 3$ de manière à ce qu'au moins une partie du fer soit à l'état d'oxydation +II par voie électrochimique à partir d'un sulfate de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ dans laquelle y et z sont tels que définis pour les sulfates de formule (I), caractérisé en ce que

- il est mis en œuvre dans une cellule électrochimique dans laquelle la matière active de l'électrode positive est le composé $\text{Li}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$, l'anode contient du sodium, et l'électrolyte contient un sel de sodium ;
- 15 - on soumet la cellule électrochimique à un cycle charge/décharge.

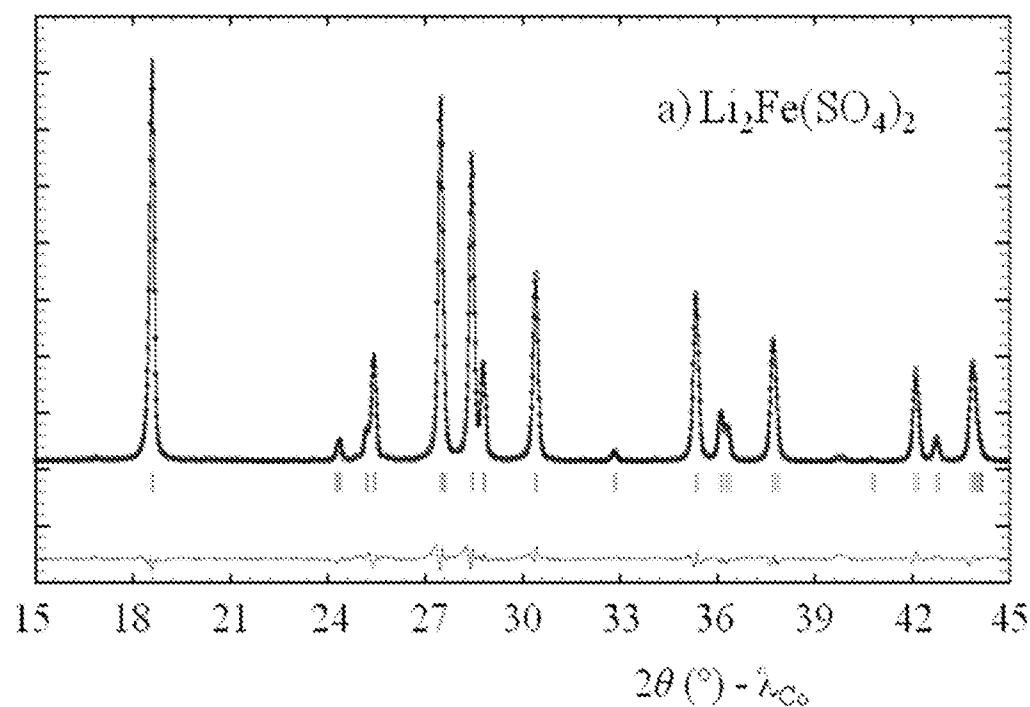
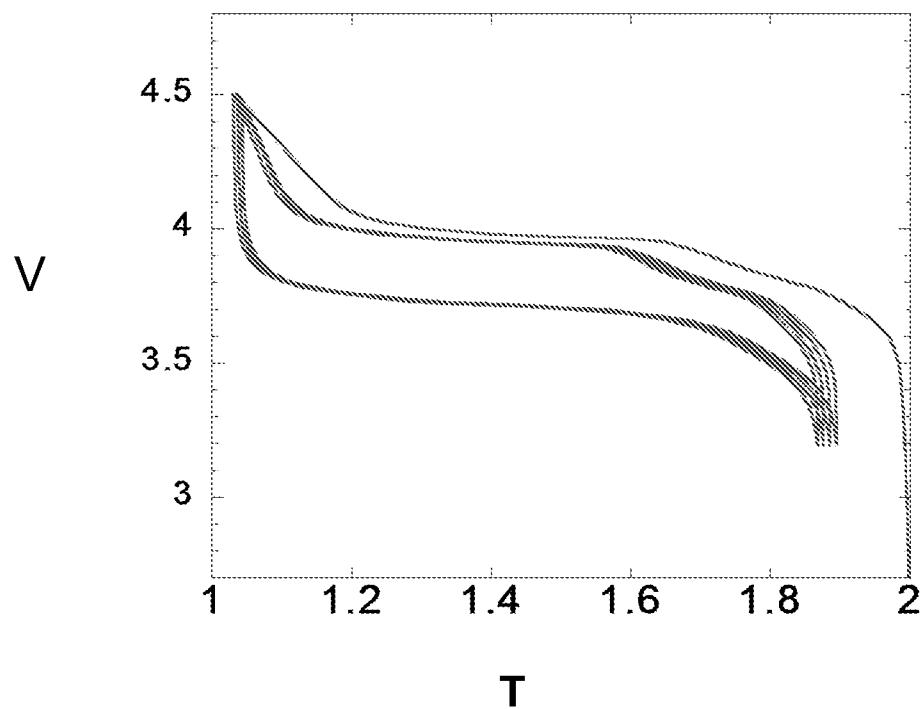
FIG. 1**FIG. 2**

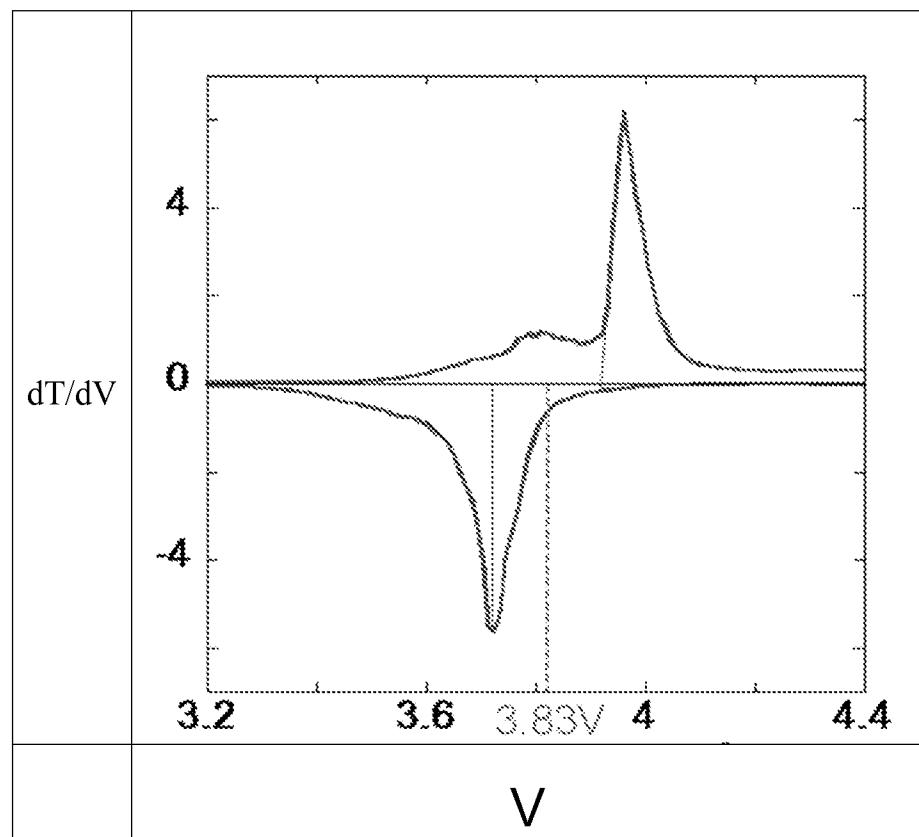
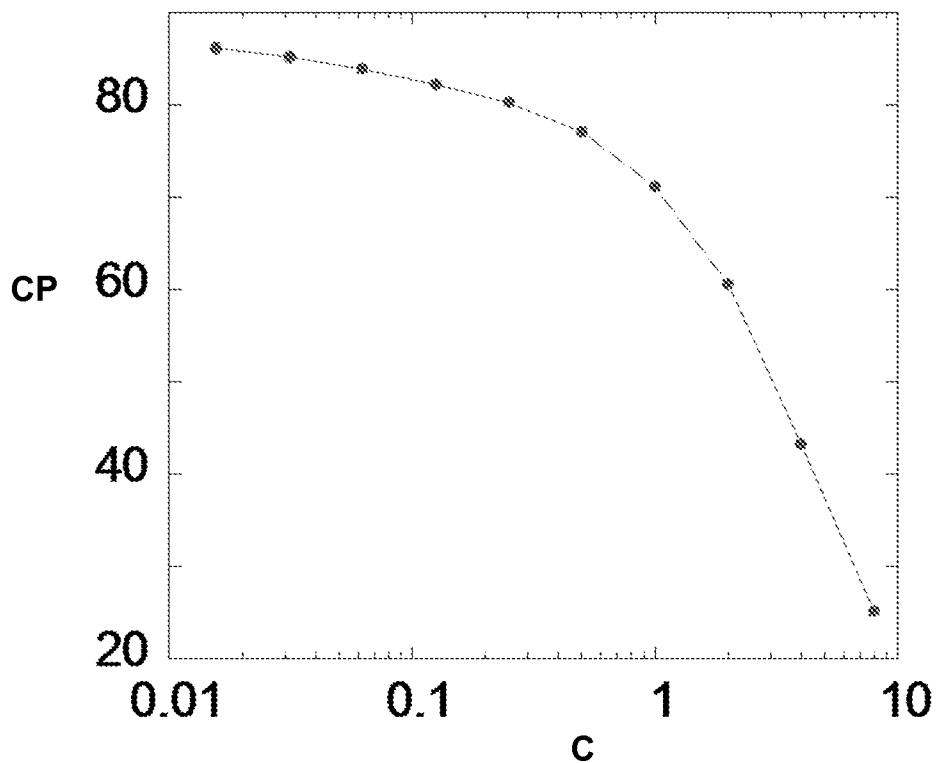
FIG. 3**FIG. 4**

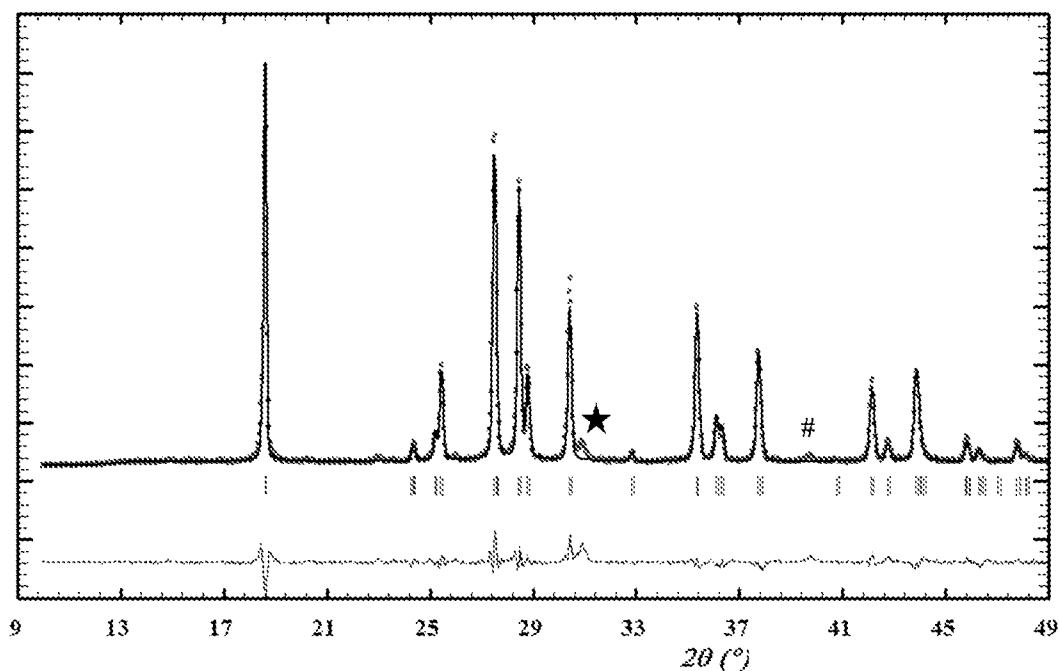
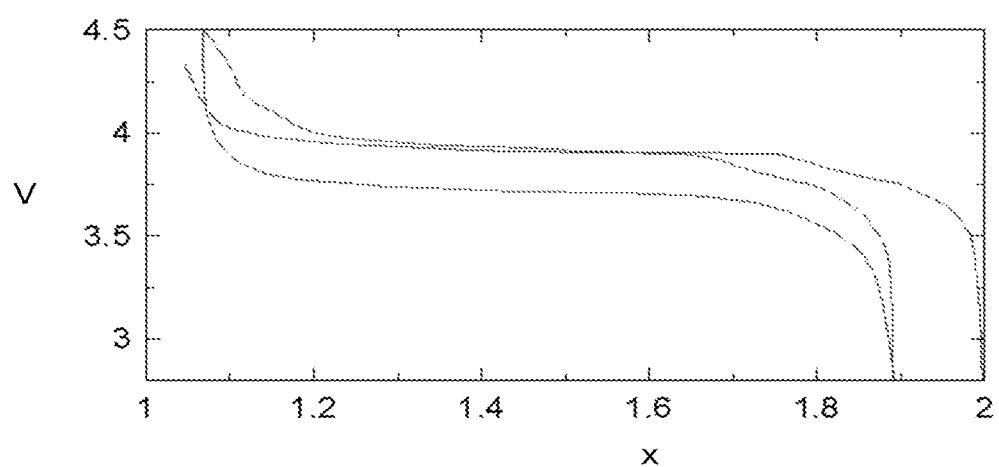
FIG 5**FIG 6**

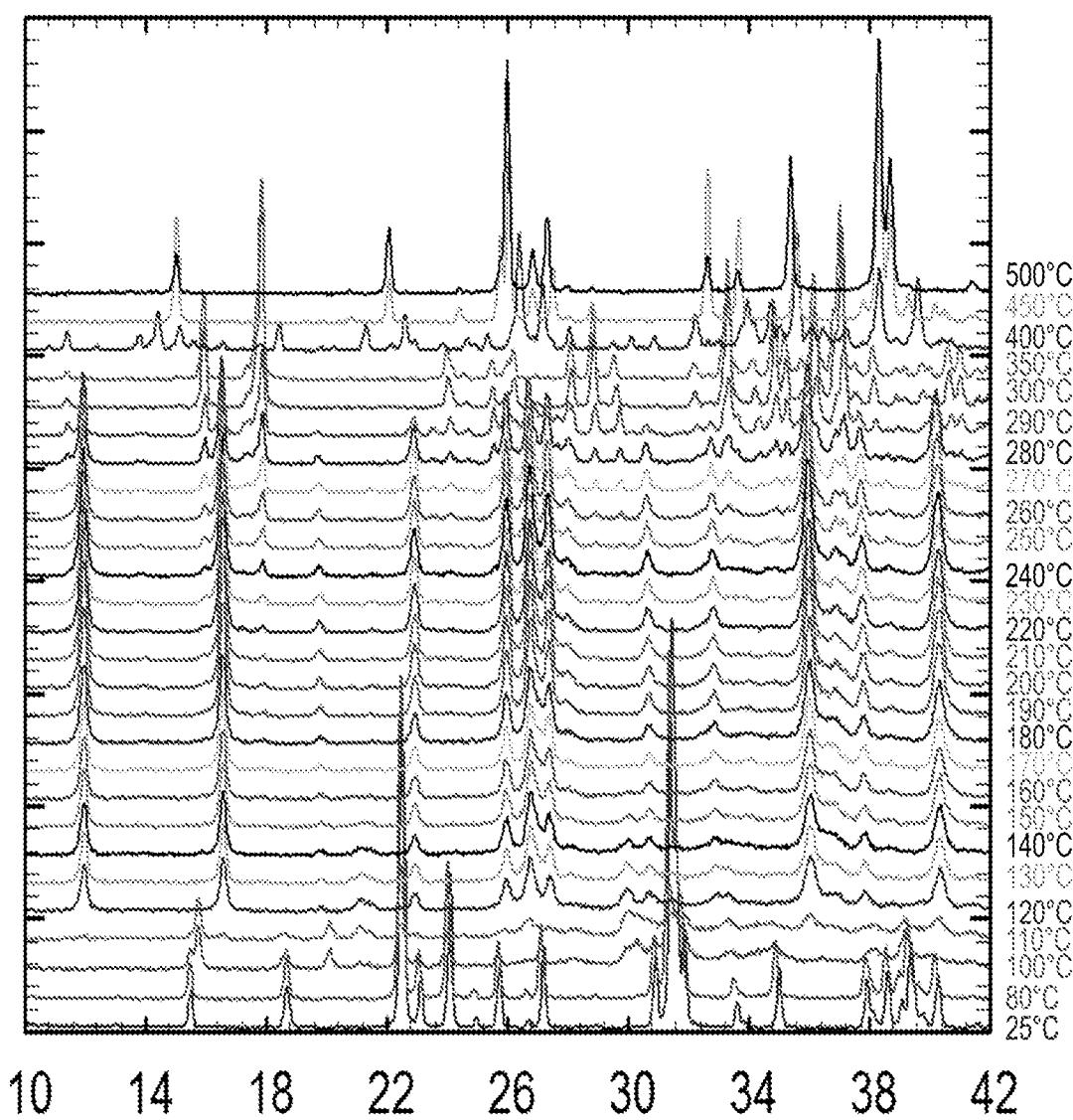
FIG. 7

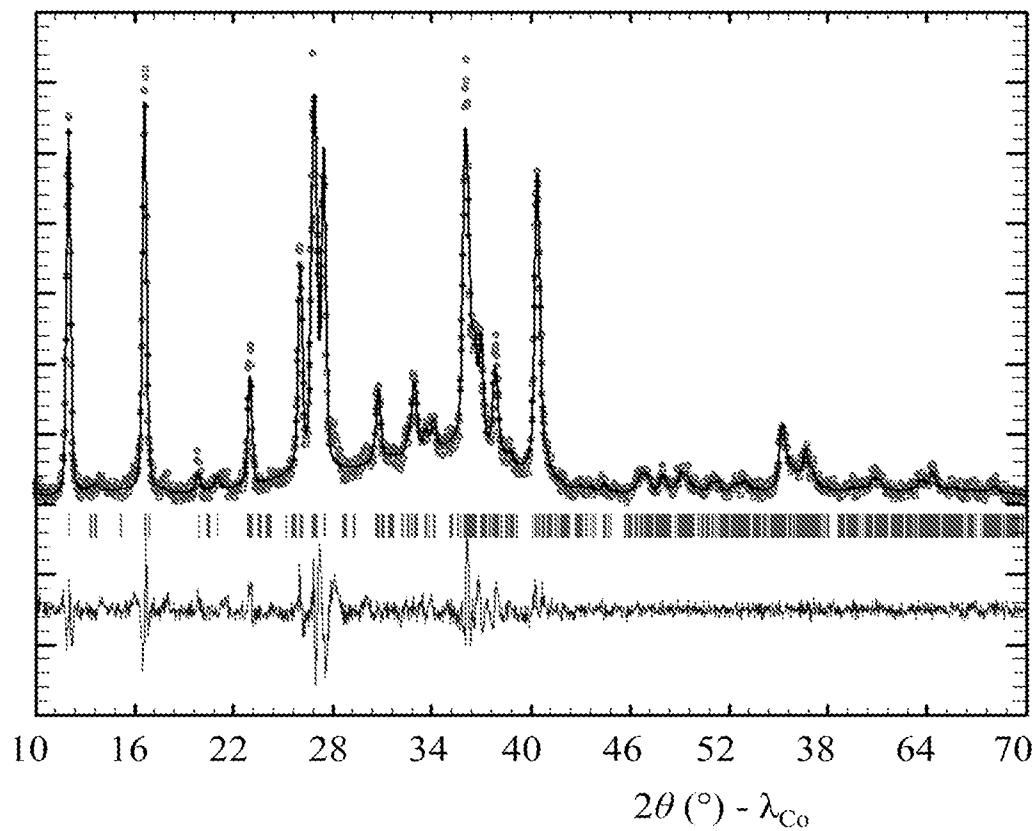
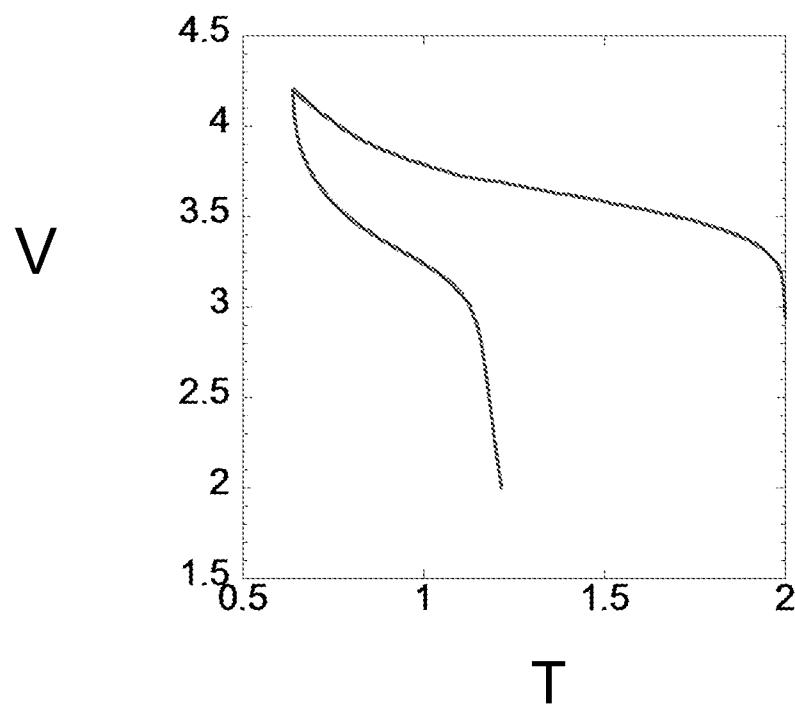
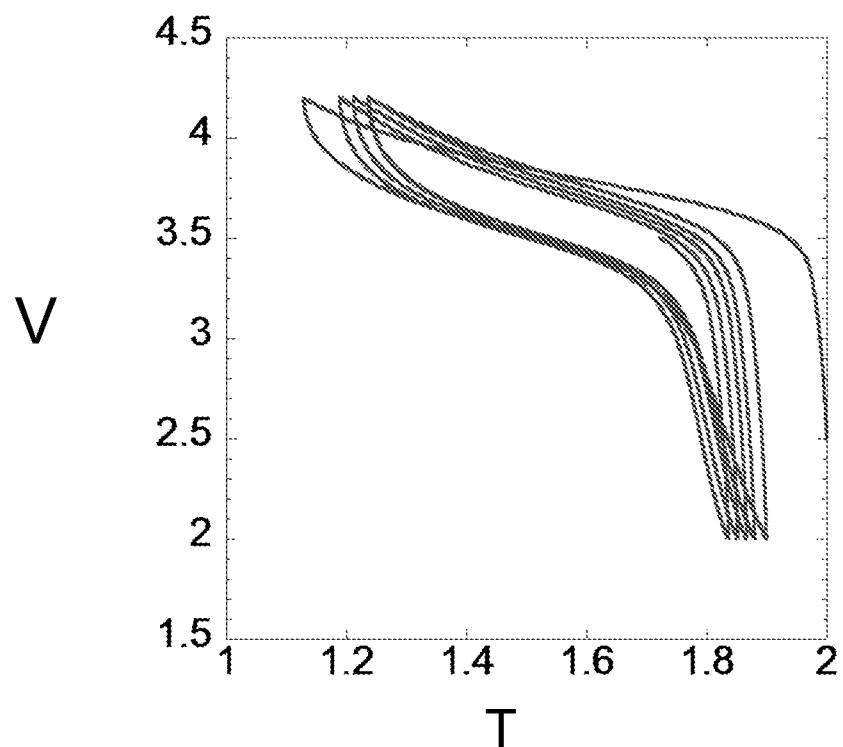
FIG. 8**FIG. 9**

FIG. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV.	H01M4/58	H01M4/04	H01M10/0525	H01M4/136
	C01B17/96	C01D5/02	C01G49/14	H01M4/1397
ADD.	H01M4/62	H01M10/052	H01M10/054	

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)

H01M C01B C01D C01G

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/046608 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV PICARDIE [FR]; TARASCON JEAN-MARIE []) 29 April 2010 (2010-04-29) cited in the application page 4, line 20 - page 7, line 24 page 8, line 24 - line 29 page 19, line 10 - line 24 page 11, line 24 - page 12, line 7 page 28, line 1 - line 12 -----	1,4, 10-13
X	JP 9 171828 A (SONY CORP) 30 June 1997 (1997-06-30)	1-3,5-10
Y	paragraphs [0009], [0010], [0015], [0018], [0026], [0027] - [0029] -----	14,15
	-/-	

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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
27 June 2013	05/07/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Langouët, Sylvain

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050397

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 743 692 A1 (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE [JP]) 20 November 1996 (1996-11-20) cited in the application page 3, line 12 - line 16 page 3, line 56 - page 4, line 18 page 4, line 49 - line 56 page 5, line 39 - page 6, line 31 -----	14,15
A	US 5 908 716 A (BARKER JEREMY [US]) 1 June 1999 (1999-06-01) cited in the application column 4, line 54 - column 5, line 29 column 10, line 18 - line 40 column 12, line 7 - line 67 -----	1-15
A	WO 2006/112674 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 26 October 2006 (2006-10-26) page 2, line 13 - line 25 page 6, line 6 - line 11 page 8, line 23 - line 31 page 9, line 21 - page 10, line 19 -----	1-15
A	JP 10 116628 A (HITACHI LTD) 6 May 1998 (1998-05-06) paragraphs [0007], [0016] -----	1-15
A	US 2004/018430 A1 (HOLMAN RICHARD K [US] ET AL) 29 January 2004 (2004-01-29) paragraph [0087] -----	1,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/050397

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2010046608	A1	29-04-2010	CN	102282097 A		14-12-2011
			CN	102282098 A		14-12-2011
			EP	2349923 A1		03-08-2011
			EP	2349924 A1		03-08-2011
			JP	2012506360 A		15-03-2012
			JP	2012506361 A		15-03-2012
			US	2012007020 A1		12-01-2012
			US	2012129050 A1		24-05-2012
			WO	2010046608 A1		29-04-2010
			WO	2010046610 A1		29-04-2010
<hr/>						
JP 9171828	A	30-06-1997				
EP 0743692	A1	20-11-1996	CA	2175856 A1		19-11-1996
			DE	69609766 D1		21-09-2000
			DE	69609766 T2		12-04-2001
			EP	0743692 A1		20-11-1996
			US	5695893 A		09-12-1997
<hr/>						
US 5908716	A	01-06-1999	NONE			
<hr/>						
WO 2006112674	A1	26-10-2006	CN	101164186 A		16-04-2008
			EP	1880436 A1		23-01-2008
			JP	2008547156 A		25-12-2008
			KR	20060111393 A		27-10-2006
			TW	I362136 B		11-04-2012
			US	2006257737 A1		16-11-2006
			WO	2006112674 A1		26-10-2006
<hr/>						
JP 10116628	A	06-05-1998				
US 2004018430	A1	29-01-2004	AU	2003281736 A1		16-02-2004
			US	2004018430 A1		29-01-2004
			WO	2004011901 A2		05-02-2004
<hr/>						

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050397

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV.	H01M4/58 C01B17/96	H01M4/04 C01D5/02	H01M10/0525 C01G49/14	H01M4/136	H01M4/1397
ADD.	H01M4/62	H01M10/052	H01M10/054		

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)

H01M C01B C01D C01G

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, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2010/046608 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV PICARDIE [FR]; TARASCON JEAN-MARIE () 29 avril 2010 (2010-04-29) cité dans la demande page 4, ligne 20 - page 7, ligne 24 page 8, ligne 24 - ligne 29 page 19, ligne 10 - ligne 24 page 11, ligne 24 - page 12, ligne 7 page 28, ligne 1 - ligne 12 -----	1,4, 10-13
X	JP 9 171828 A (SONY CORP) 30 juin 1997 (1997-06-30)	1-3,5-10
Y	alinéas [0009], [0010], [0015], [0018], [0026], [0027] - [0029] ----- -/-	14,15



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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 juin 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/07/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Langouët, Sylvain

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050397

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 743 692 A1 (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE [JP]) 20 novembre 1996 (1996-11-20) cité dans la demande page 3, ligne 12 - ligne 16 page 3, ligne 56 - page 4, ligne 18 page 4, ligne 49 - ligne 56 page 5, ligne 39 - page 6, ligne 31 -----	14,15
A	US 5 908 716 A (BARKER JEREMY [US]) 1 juin 1999 (1999-06-01) cité dans la demande colonne 4, ligne 54 - colonne 5, ligne 29 colonne 10, ligne 18 - ligne 40 colonne 12, ligne 7 - ligne 67 -----	1-15
A	WO 2006/112674 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 26 octobre 2006 (2006-10-26) page 2, ligne 13 - ligne 25 page 6, ligne 6 - ligne 11 page 8, ligne 23 - ligne 31 page 9, ligne 21 - page 10, ligne 19 -----	1-15
A	JP 10 116628 A (HITACHI LTD) 6 mai 1998 (1998-05-06) alinéas [0007], [0016] -----	1-15
A	US 2004/018430 A1 (HOLMAN RICHARD K [US] ET AL) 29 janvier 2004 (2004-01-29) alinéa [0087] -----	1,10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050397

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010046608	A1 29-04-2010	CN 102282097 A CN 102282098 A EP 2349923 A1 EP 2349924 A1 JP 2012506360 A JP 2012506361 A US 2012007020 A1 US 2012129050 A1 WO 2010046608 A1 WO 2010046610 A1	14-12-2011 14-12-2011 03-08-2011 03-08-2011 15-03-2012 15-03-2012 12-01-2012 24-05-2012 29-04-2010 29-04-2010
JP 9171828	A 30-06-1997	-----	
EP 0743692	A1 20-11-1996	CA 2175856 A1 DE 69609766 D1 DE 69609766 T2 EP 0743692 A1 US 5695893 A	19-11-1996 21-09-2000 12-04-2001 20-11-1996 09-12-1997
US 5908716	A 01-06-1999	AUCUN	
WO 2006112674	A1 26-10-2006	CN 101164186 A EP 1880436 A1 JP 2008547156 A KR 20060111393 A TW I362136 B US 2006257737 A1 WO 2006112674 A1	16-04-2008 23-01-2008 25-12-2008 27-10-2006 11-04-2012 16-11-2006 26-10-2006
JP 10116628	A 06-05-1998	-----	
US 2004018430	A1 29-01-2004	AU 2003281736 A1 US 2004018430 A1 WO 2004011901 A2	16-02-2004 29-01-2004 05-02-2004