(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 946 038**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **09 53529**

(51) Int Cl[8] : ***C 01 D 1/02*** *(2006.01), C 01 D 15/02, H 01 M 4/48, C 01 B 25/455, 25/45, 25/30*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 28.05.09.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 03.12.10 Bulletin 10/48.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablissement public à caractère scientifique et technologique* — FR et *UNIVERSITE DE PICARDIE JULES VERNE* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** ARMAND MICHEL, TARASCON JEAN MARIE et RECHAM NADIR.

(73) **Titulaire(s) :** CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablissement public à caractère scientifique et technologique.

(74) **Mandataire(s) :** CABINET SUEUR & L'HELGOUALCH.

(54) PROCEDE DE PREPARATION D'UN MATERIAU FLUORE UTILE COMME MATIERE ACTIVE D'ELECTRODE.

(57) Le matériau est constitué de particules d'un composé qui répond à l'une des formules (I) A_{2-x} $Fe_{1-m}Mn_mZO_4F_{1-y}O_y$ ou (II) $Li_{1+/-x'}$ $Fe_{1-m'}Ti_{m'}ZO_4F_{1-y}0_y$ dans lesquelles A représente Na, Li ou K et $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq m \leq 0,25$, $Fe_{1-m}Mn_m$ pouvant éventuellement être remplacé partiellement par au moins un autre élément métallique M; Z représente au moins un élément choisi parmi Si, P et S; $0 \leq y \leq 1$; $1 \leq x \leq 2$; $0 < m' \leq 1$, $Fe_{i-m'}Ti_m$- pouvant éventuellement être remplacé partiellement par au moins un autre élément métallique; $0 \leq x' \leq 1$.

Le procédé de préparation dudit matériau comprend les étapes suivantes: i) la dispersion desdits précurseurs dans un solvant comprenant au moins un liquide ionique constitué d'un cation et d'un anion dont les charges électriques s'équilibrent, pour obtenir une suspension desdits précurseurs dans ledit liquide; ii) le chauffage de ladite suspension à une température de 25 à 380°C; iii) la séparation dudit liquide ionique et du composé de formule (I) ou (II° issu de la réaction entre lesdits précurseurs.

FR 2 946 038 - A1

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un matériau fluoré utilisable comme matière active d'électrode, ainsi que le matériau obtenu.

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 et le manganèse et 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 $Li_xT^M{}_mZ_yP_{1-s}Si_sO_4$ dans lesquels T^M est chois parmi Fe, M 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 pour les oxyanions, ne présentent qu'une très faible conductivité électronique et ionique. Ces inconvénients peuvent être supprimés 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.

Il est aussi connu que les ressources en lithium sont limitées dans le monde, et que pour certaines applications, pour lesquelles la densité d'énergie n'est pas le critère principal, comme le stockage électrique des énergies renouvelables, il est souhaitable de remplacer au moins partiellement le lithium par le sodium dont la quantité disponible est illimitée. Le composé Na_2FePO_4F a été proposé comme matériau d'électrode [B.L. Ellis, W.R. M . Makahnouk, Y. Makimura, K. Toghill and L.F. Nazar, *Nature Materials*, Nature Materials 6, 749 – 753, (2007)]. Toutefois ce composé ne présente pas une conductivité électronique suffisante et sa préparation faite par des techniques céramiques à haute température ne produit que des grains de grande taille dont l'activité électrochimique est limitée, en particulier au niveau de la puissance délivrée.

Le but de la présente invention est de fournir un matériau sous forme finement divisée, ayant une bonne conductivité électrique, ainsi qu'un procédé qui permet de produire ledit matériau de manière fiable et économique.

Le matériau de la présente invention est constitué de particules d'un composé qui répond à l'une des formules suivantes :

(I) $A_{2-x}\ Fe_{1-m}Mn_m\ ZO_4F_{1-y}O_y$

(II) $Li_{1\pm x'}\ Fe_{1-m'}Ti_{m'}ZO_4F_{1-y}O_y$

dans lesquelles :

- A réprésente Na, Li ou K et $0 \leq x \leq 2$;
- $0 \leq m \leq 0{,}25$, $Fe_{1-m}Mn_m$ pouvant éventuellement être remplacé partiellement par au moins un autre élément métallique M ;
- Z représente au moins un élément choisi parmi Si, P et S ;
- $0 \leq y \leq 1$;
- $1 \leq x \leq 2$;
- $0 < m' \leq 1$, $Fe_{1-m'}Ti_{m'}$ pouvant éventuellement être remplacé partiellement par au moins un autre élément métallique ;
- $0 \leq x' \leq 1$.

Dans un mode de réalisation particulier, le composé contient du manganèse, m étant supérieur à 0.

Dans une autre mode de réalisation, le composé contient du fluor, y étant inférieur à 0.

Le ou les éléments métalliques M susceptibles de remplacer partiellement $Fe_{1-m}Mn_m$ ou $Fe_{1-m'}Ti_{m'}$ peuvent être choisis parmi :

- les éléments monovalents Na^+ et Li^+, en une proportion telle que $0 \leq u \leq 0{,}3$ dans le groupe $(Fe_{1-m}Mn_m)_{1-u}M_u$, pour la formule (I) ;
- les éléments divalents choisi parmi Mg^{++}, Ca^{++}, Ti^{++}, V^{++}, Cr^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, et Zn^{++} ;
- les éléments trivalents choisi parmi Al^{3+}, Sc^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{3+}, Co^{3+}, et Ga^{3+} ;

- les éléments tétravalents choisis parmi Ge^{4+}, Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{4+}, Mn^{4+}, Ni^{4+}, Co^{4+}, et Sn^{4+} ;
- les éléments pentavalents Nb^{5+} et Ta^{5+}.

Les composés (II) $Li_{1\pm x'}T'ZO_4F_{1-y}O_y$ sont du type Amblygonite ou Tavorite.

Un matériau de formule I ou II peut être obtenu à partir de précurseurs des éléments constitutifs, par un procédé qui comprend les étapes suivantes :

i) la dispersion desdits précurseurs dans un solvant comprenant au moins un liquide ionique constitué d'un cation et d'un anion dont les charges électriques s'équilibrent, pour obtenir une suspension desdits précurseurs dans ledit liquide,

ii) le chauffage de ladite suspension à une température de 25 à 380°C,

iii) la séparation dudit liquide ionique et du composé de formule (I) ou (II° issu de la réaction entre lesdits précurseurs.

Par liquide ionique, on entend un composé qui a une partie anionique et une partie cationique, et qui sont liquides dès 100°C.

Lors de l'étape i), il est possible d'utiliser des précurseurs contenant chacun un seul des éléments constituant l'oxyde inorganique de formule (I) ou (II) visé. Il est également possible d'utiliser des précurseurs contenant au moins deux des éléments constituant ledit oxyde.

Les matériaux obtenus par le procédé de l'invention sont sous forme de particules élémentaires ou d'agrégats de particules élémentaires dont les dimensions sont nanométriques ou micrométriques.

Les précurseurs d'un métal alcalin ou alcalino-terreux peuvent être choisis parmi les sels d'acides inorganiques tels que les carbonates, les hydrogéno-carbonates, les hydroxydes, les peroxydes, les nitrates ; les sels d'acides organiques volatils tels que les acétates et les formates ; et les sels d'acides décomposables à chaud tels que les oxalates, les malonates et les citrates. Parmi de tels précurseurs, on peut en particulier citer à titre d'exemple Li_2CO_3, $LiHCO_3$, LiOH, Li_2O_2, $LiNO_3$, $LiCH_3CO_2$, $LiCHO_2$, $Li_2C_2O_4$, $Li_3C_6H_5O_7$, Na_2CO_3, NaOH, Na_2O_2, $NaNO_3$, $NaCH_3CO_2$, $NaCHO_2$, $Na_2C_2O_4$, $Na_3C_6H_5O_7$, K_2CO_3, KOH, K_2O_2, KO_2 KNO_3, KCH_3CO_2, $KCHO_2$, $K_2C_2O_4$, $K_3C_6H_5O_7$ et leurs hydrates.

Les précurseurs des éléments métalliques Fe, Mn, Ti et M peuvent être choisis parmi les sels d'acides inorganiques volatils tels que les nitrates et les

carbonates, les sels d'acides organiques volatils tels que les acétates et les formates et les sels d'acides décomposables à chaud tels que les oxalates, les malonates et les citrates. Lesdits précurseurs peuvent également être choisis parmi les sels d'acides inorganiques conventionnels, tels les sulfates, les chlorures et les bromures, ce qui est particulièrement intéressant du point de vue économique. Dans ce dernier cas, le milieu réactionnel contient, à l'issue de l'étape ii), des produits de réaction autres que l'oxyde (I) ou (II) recherché, en particulier des fluorures, des chlorures ou des sulfates solubles, notamment des fluorures, des chlorures ou des sulfates de métaux alcalins qui sont solubles dans l'eau et qui peuvent être séparés facilement à l'étape iii) du procédé.

Parmi les précurseurs d'un métal constituant T ou T', on peut notamment citer à titre d'exemple les composés suivants, ainsi que le cas échéant leurs hydrates :

- FeF_2, $FeCl_2$, $FeCl_2.4H_2O$, $FeSO_4$, $FeSO_4.7H_2O$, $Fe(C_2O_4)$, $Fe(C_2O_4).2H_2O$, $Fe(CH_3CO_2)_2$;
- MnF_2, $MnCl_2$, $MnCl_2.4H_2O$, $MnSO_4$, $MnSO_4.7H_2O$, $Mn(C_2O_4)$, $Mn(C_2O_4).2H_2O$, $Mn(CH_3CO_2)_2$, $Mn(CH_3CO_2)_2,4H_2O$, $Mn(NO_3)_2$;
- TiF_2, $TiCl_2$, TiF_3, $TiCl_3$, $TiCl_4$, $(NH_4)_2TiO(C_3H_4O_3)_2$, $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2$, $(NH_4)_2TiF_6$, $Ti(OR^1)_4$, et $Ti(NR^2)_4$ dans lesquels chacun des groupes R^1, respectivement chacun des groupes R^2, représente indépendamment des autres un groupe alkyle ayant de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ;
- FeF_3, $FeCl_3$, $FeCl_3.6H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)$, $NH_4Fe(SO_4)_2$, $Fe(C_2O_4)_3(NH_4)_3$;
- CoF_2, $CoCl_2$, $CoCl_2.4H_2O$, $CoSO_4$, $CoSO_4,7H_2O$, $Co(C_2O_4)$, $Co(CH_3CO_2)_2$, $Co(CH_3CO_2)_2,4H_2O$, $Co(NO_3)_2$;
- NiF_2, $NiCl_2$, $NiCl_2.4H_2O$, $NiSO_4$, $Ni(C_2O_4)$, $Ni(CH_3CO_2)_2$, $Ni(CH_3CO_2)_2,4H_2O$, $Ni(NO_3)_2$;
- CrF_2, $CrCl_2$, CrF_3, $Cr(CH_3CO_2)_2$, $CrCl_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Cr(NO_3)_3$ $Cr(C_2O_4)_3(NH_4)_3$;
- VF_2, VCl_2, VF_3, VCl_3, VOF_2, $VOCl_2$, $VOSO_4$, VOF_3, V_2O_5 ;
- MgF_2, $MgCl_2$, $MgCl_2,4H_2O$, $MgSO_4$, $Mg(C_2O_4)$, $Mg(CH_3CO_2)_2,4H_2O$, $Mg(CH_3CO_2)_2$, $Mg(NO_3)_2$;
- CaF_2, $CaCl_2$, $CaCl_2,4H_2O$, $CaSO_4$, $Ca(C_2O_4)$, $Ca(CH_3CO_2)_2$, $Ca(CH_3CO_2)_2,4H_2O$, $Ca(NO_3)_2$;

- AlF_3, $AlCl_3$, $AlCl_3.6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)$, $NH_4Al(SO_4)_2$, $Al(C_2O_4)_3(NH_4)_3$;
- GaF_3, $GaCl_3$, $GaCl_3.6H_2O$, $Ga_2(SO_4)_3Ga(NO_3)$, $Ga(C_2O_4)_3(NH_4)_3$, $NH_4Ga(SO_4)_2$, ;
- ZnF_2, $ZnCl_2$, $ZnCl_2,4H_2O$, $ZnSO_4$, $ZnSO_4,7H_2O$, $Zn(C_2O_4)$, $Zn(CH_3CO_2)_2$, $Zn(CH_3CO_2)_2,4H_2O$, $Zn(NO_3)_2$;
- GeF_4, $GeCl_4$, $GeF_6(NH_4)_2$, $GeF_6Li_2GeO_2$, $Ge(OCH_3)_4$, $Ge(OC_2H_5)_4$, ;
- ZrF_4, $ZrCl_4$, $ZrF_6(NH_4)_2$, ZrF_6Li_2, ZrO_2, $Zr(OCH_3)_4$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(SO_4)_2$;
- NbF_5, $NbCl_5$, $NbF_6(NH_4)$, NbF_6Li, Nb_2O_5, $LiNbO_3$, $NbOF_3$, $Nb(OCH_3)_5$, $Nb(OC_2H_5)_5$, $Nb(OC_6H_5)_5$;
- TaF_5, $TaCl_5$, $TaF_6(NH_4)$, TaF_6Li, Ta_2O_5, $LiNbO_3$, $TaOF_3$, $Ta(OCH_3)_5$, $Ta(OC_2H_5)_5$, $Ta(OC_6H_5)_5$.

Les précurseurs des oxyanions SO_4 et PO_4 peuvent être choisis parmi les acides correspondants tels que H_2SO_4, H_3PO_4, et les sels d'ammonium, d'amine, d'imidazole ou de pyridine thermolabiles tels que par exemple NH_4HSO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4H_2PO_4$ et $(NH_4)_2HPO_4$. Les précurseurs de l'oxyanion SiO_4 peuvent être choisis parmi les dérivés du silicium sous forme de SiO_2 nanométriques, les dérivés de tétraalkoxysilane tels que $(R^3O)_4Si$ et les polymères $-Si[OR^3)_2-O]_p$ (avec $0 \leq p \leq 10^4$) et dans lesquels R^3 représente un groupe alkyle ou alkyloxyalkyle ayant de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un radical méthyle, éthyle ou méthoxyéthyle.

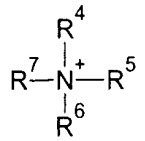
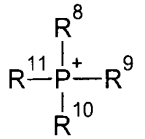
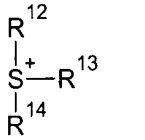
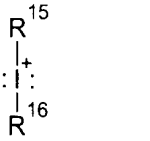
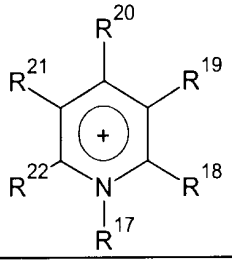
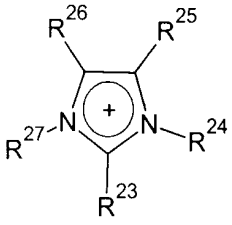
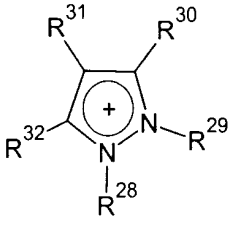
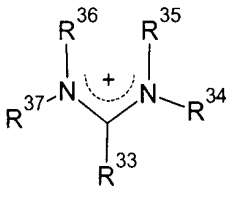
Le précurseur de Y peut également être choisi parmi les sels alcalins ou alcalino-terreux. L'élément Y peut être incorporé dans l'oxyde complexe lors de la réaction avec le liquide ionique ou bien former un sous-produit de réaction de type chlorure ou sulfate (si l'oxyde complexe n'introduit pas cet anion) qu'il est ensuite facile d'éliminer à l'étape iii) par lavage à l'eau ou dans un alcool inférieur tel que par exemple le méthanol, l'éthanol, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol et le glycérol. A titre d'exemple, on peut citer $AHSO_4$, A_2SO_4, AH_2PO_4, A_2HPO_4, A_3PO_4, A_4SiO_4, A_2SiO_3, et $A_2Si_5O_{13}$ dans lesquels A représente un métal alcalin ou alcalino-terreux. Lorsque A est Li, ces précurseurs sont particulièrement intéressants sous forme de sels de lithium, par exemple $LiHSO_4$, Li_2SO_4, LiH_2PO_4, Li_3PO_4, Li_4SiO_4, Li_2SiO_3, $Li_2Si_5O_{13}$. Les phosphates de sodium NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, et Na_3PO_4 sont utiles pour la préparation de fluorophosphate de fer et de sodium.

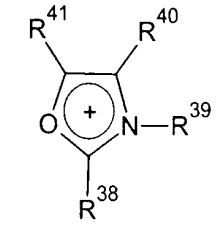
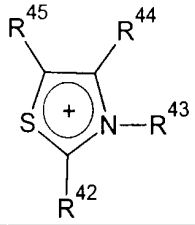
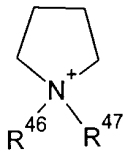
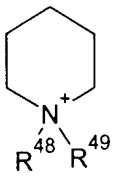
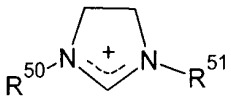
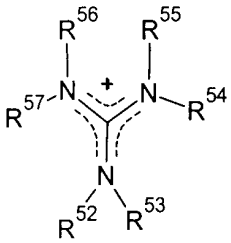
Les précurseurs de Si peuvent également être choisis parmi les fluosilicates. Ils sont dans ce cas de préférence utilisés en présence de dérivés du bore, capables de former ABF_4 ou BF_3, ABF_4 étant soluble au cours de l'étape iii) et BF_3 étant volatil. Les dérivés de bore sont de préférence choisis parmi l'acide borique, l'anhydride borique, et les borates alcalins tels que $LiBO_2$, $Li_2B_4O_7$, $Na_2B_4O_7$ et KBO_2.

Les précurseurs d'ion fluorure sont choisis de préférence parmi les fluorures de métal alcalin, d'ammonium, d'imidazolium ou de pyridinium. Les précurseurs d'ions oxydes sont choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les carbonates et les oxalates du métal A ou de leurs complexes avec l'oxalate d'ammonium ou avec l'oxalate d'un métal A. Les ions fluorures et les ions oxydes peuvent être introduits seuls ou en mélange avec un ou plusieurs des autres éléments constitutifs de l'oxyde complexe.

La quantité de précurseurs présente au sein du liquide ionique lors de l'étape i) est de préférence de 0,01 % à 85 % en masse, et plus préférentiellement de 5 à 60 % en masse.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le cation du liquide ionique est choisi parmi les cations de formules suivantes :

			
ammonium	phosphonium	sulfonium	iodonium
			
pyridinium	imidazolium	pyrazolium	acétamidinium

			
oxazolium	thiazolium	pyrrolidinium	pipéridinium
			
imidazolinium	guanidinium		

dans lesquelles :

- les radicaux R^4-R^{17}, R^{27}, R^{24}, R^{28}, R^{29}, R^{37}, R^{34}, R^{39}, R^{43} et R^{46} à R^{57}, indépendamment les uns des autres, représentent un radical alkyle en C_1-C_{24}, arylalkyle en C_1-C_{24} ou alkyl(C_1-C_{24})aryle ;
- les radicaux R^{18} à R^{22}, R^{23}, R^{25}, R^{26}, R^{30} à R^{33}, R^{35}, R^{36}, R^{38}, R^{40} à R^{42}, R^{44} et R^{45} représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{24}, aryle, oxaalkyle en C_1-C_{24} ou un radical $[(CH)_2]_nQ$ dans lequel Q représente OH, CN, $C(=O)OR^{58}$, $C(=O)NR^{59}R^{60}$, $NR^{61}R^{62}$, ou bien un radical 1-imidazoyle, 3-imidazoyle ou 4-imidazoyle, et $0 \leq n \leq 12$;
- les radicaux R^8 à R^{16} peuvent également désigner un radical alkyl(C_1-C_{20})aryle ou un groupement $NR^{63}R^{64}$,
- R^{58} à R^{64}, indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{20}, aryle ou oxaalkyle en C_1-C_{20}.

L'anion d'un liquide ionique est choisi de préférence parmi Cl, Br, I, RSO_3^-, $ROSO_3^-$, $[RPO_2]^-$, $[R(R'O)PO_2]^-$, $[(RO)_2PO_2]^-$, BF_4^-, $R_fBF_3^-$, PF_6^-, $R_fPF_5^-$, $(R_f)_2PF_4^-$, $(R_f)_3PF_3^-$, $R_fCO_2^-$, $R_fSO_3^-$, $[(R_fSO_2)_2N]^-$, $[(R_fSO_2)_2CH]^-$, $[(R_fSO_2)_2C(CN)]^-$, $[R_fSO_2C(CN)_2]^-$, $[(R_fSO_2)_3C]^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, $[(C_2O_4)_2B]^-$ dans lesquels :

- R et R', identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle en C_1-C_{24}, aryle ou alkyl(C_1-C_{24})aryle,

- R_f est un radical fluoré choisi parmi C_nF_{2n+1} dans lequel $0 \leq n \leq 8$, CF_3OCF_2, HCF_2CF_2 et C_6F_5.

Lorsque le précurseur d'au moins l'un des éléments T, T' ou Si est un fluorure et le cation du liquide ionique est un cation imidazolium, il est souhaitable que le carbone en C2 du cation imidazolium soit protégé par un groupement alkyle, de préférence en C_1 à C_4. A défaut, le proton acide porté par le carbone en C2 provoquerait la décomposition du cation du liquide ionique.

A titre d'exemple de liquides ioniques, on peut citer notamment le trifluorométhanesulfonate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI-triflate), le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI-TFSI), le trifluorométhanesulfonate de N-méthyl-N-propyl-pyrrolidinium, le trifluorométhanesulfonate de N-méthyl-N-butyl-pyrrolidinium, le trifluorométhanesulfonate de N-méthyl-N-propyl-pipéridinium, le trifluorométhanesulfonate de N-méthyl-N-propyl-pyrrolidinium, le trifluorométhanesulfonate de N-méthyl-N-butyl-pipéridinium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de N-méthyl-N-propyl-pyrrolidinium,le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de N-méthyl-N-butyl-pyrrolidinium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de N-méthyl-N-propyl-pipéridinium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de N-méthyl-N-propyl-pyrrolidinium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de N-méthyl-N-butyl-pipéridinium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de N-méthyl-N-butyl-pyrrolidinium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1,3-diméthylimidazolium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide 1-éthyl-3-méthylimidazolium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)-imide 1-propyl-3-méthylimidazolium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide 1-butyl-3-méthylimidazolium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide 1-hexyl-3-méthylimidazolium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide 1-décyl-3-méthylimidazolium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide 1-dodécyl-3-méthylimidazolium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide 1-tetradécyl-3-méthylimidazolium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide 1-octadécyl-3-méthylimidazolium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide 1-2-diméthyl-3-propylimidazolium,le trifluorométhanesulfonate de 1,3-diméthylimidazolium, le trifluorométhanesulfonate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, le trifluorométhanesulfonate de 1-propyl-3-méthylimidazolium, le trifluorométhanesulfonate de 1-butyl-3-méthylimidazolium, le trifluorométhanesulfonate de 1-hexyl-3-méthylimidazolium, le trifluorométhanesulfonate de 1-décyl-3-méthylimidazolium, le trifluorométhanesulfonate de 1-dodécyl-3-méthylimidazolium, le trifluorométhanesulfonate de 1-tetradécyl-3-méthylimidazolium, le

trifluorométhanesulfonate de 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium, le trifluoro-méthanesulfonate de 1-octadécyl-3-méthylimidazolium, le trifluorométhane-sulfonate de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium et leurs mélanges.

Le liquide ionique utilisé lors de l'étape i) peut en outre renfermer un ou plusieurs additifs parmi lesquels on peut notamment citer les alcools inférieurs tels que le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,2,3-propanetriol (glycérine) ; l'urée ; l'eau ; des acides protoniques tels que l'acide fluorhydrique et l'acide chlorhydrique qui agissent tant que minéralisateur et/ou comme source d'ions fluorures (cas de l'acide fluorhydrique). Ces additifs sont destinés à améliorer la solubilité des précurseurs et amorcer la cristallisation.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la température de chauffage de la suspension lors de l'étape ii) est comprise entre 100 et 350°C, et encore plus préférentiellement entre 150 et 280°C.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape ii) de chauffage est effectuée sous atmosphère inerte, à la pression atmosphérique. En effet, un des avantages importants du procédé conforme à l'invention est de ne pas requérir d'enceinte sous pression du fait de l'absence de volatilité du ou des liquides ioniques. L'étape ii) peut même être effectuée en continu, dans une enceinte chauffée et dans laquelle circulent le liquide ionique et les précurseurs de l'oxyde (I) ou (II), avec un temps de résidence permettant à la réaction d'être totale.

La durée de l'étape ii) de chauffage varie généralement de 10 minutes à 200 heures, préférentiellement de 3 à 48 heures.

La séparation de l'oxyde (I) ou (II) lors de l'étape iii) peut être réalisée par toute technique connue de l'homme du métier telle que par exemple par extraction par un solvant du liquide ionique ou par centrifugation et élimination des éventuels sous-produits par de l'eau ou un alcool ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

A la fin de la synthèse, l'oxyde (I) ou (II) peut être lavé, par exemple à l'eau et/ou avec un solvant organique tel que par exemple l'acétone, puis utilisé sans purification supplémentaire.

Egalement à la fin de la synthèse, le liquide ionique peut être récupéré et lavé, de préférence par de l'eau et/ou une solution acide telle que par exemple une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique ou d'acide sulfamique. Après lavage, et séchage (par exemple au Rotavapor®) ou sous vide primaire, le

liquide ionique peut ainsi être réutilisé pour une nouvelle synthèse, ce qui est très avantageux d'un point de vue économique.

De manière classique, les oxydes (I) ou (II) peuvent être utilisés dans diverses applications en fonction des éléments qui les constituent. A titre d'exemple, les oxydes (I) et (II) de l'invention peuvent être utilisés comme composants pour la fabrication d'électrodes dans les batteries et les systèmes électrochromes, comme céramiques, comme matériaux magnétiques pour le stockage l'information, ou bien encore comme pigment.

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

Sauf mention contraire, les synthèses par voie ionothermale selon l'invention ont été faites dans une bombe Parr®, les mélanges de précurseurs ont été préparés par broyage dans un broyeur de type SPEX, et les composés obtenus ont été analysés par diffractométrie de rayons X, avec une cathode en cuivre.

Exemple 1

Synthèse de Na_2FePO_4F par voie ionothermale à partir de FeF_2 et de Na_3PO_4

On a introduit 1g de mélange équimolaire FeF_2 / Na_3PO_4 (obtenu par un broyage de 10 minutes) dans 5 ml de 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. On a chauffé le mélange à 270°C pendant 48 h, puis on a laissé refroidir jusqu'à la température ambiante. La poudre récupérée après filtration est lavée avec 20 ml d'acétone pour éliminer les traces de liquide ionique, rincée rapidement avec l'eau froide pour éliminer les traces de NaF formé au cours de la synthèse, lavée avec 20 ml d'acétone, puis séchée dans l'étuve à 60°C.

La figure 1 représente le diffractogramme de RX du composé obtenu selon le schéma réactionnel $FeF_2 + Na_3PO_4 \rightarrow Na_2FePO_4F + NaF$. Elle montre que ledit composé est une phase unique orthorhombique dont les paramètres sont : SG: P b c n (60); a= 5.20681 (4) Å; b= 13.58217 (2) Å; c = 11.69389 (2) Å.

Le composé Na_2FePO_4F est obtenu sous forme de particules qui ont une dimension moyenne de 20 à 50 nm.

Exemple 2 (comparatif)

Synthèse de Na_2FePO_4F par voie céramique

Un mélange équimolaire de FeF_2 et Na_3PO_4 est placé sous argon dans un tube scellé en inox, puis chauffé à 600°C pendant 24 h. La poudre récupérée est rincée rapidement avec de l'eau froide pour éliminer le NaF formé, lavée avec 20 ml d'acétone, puis séchée à l'étuve à 60°C.

La figure 2 représente le diffractogramme de RX du composé obtenu. Elle montre que ledit composé est une phase unique orthorhombique dont les paramètres sont : SG: P b c n (60); a = 5.22565(4) Å; b = 13.85345(3) Å; c = 11.78472(4) Å.

La comparaison de la largeur des raies sur les figures 1 et 2 montre que le composé de l'exemple 1 est constitué de grains nanométriques (pics relativement larges), ce qui est un avantage pour l'électrochimie, alors que la taille des grains du composé obtenu par voie céramique est nettement plus grande (pics très fins).

Exemple 3

Préparation de Na_2FePO_4F par voie ionothermale à partir de FeF_2, $FeCl_2$ et Na_3PO_4

On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 1, en utilisant 1g de mélange équimolaire de ½ FeF_2, ½ $FeCl_2$ et Na_3PO_4 en tant que mélange de précurseurs.

La figure 3 représente le diffractogramme de RX du composé obtenu selon le schéma réactionnel $1/2FeF_2 + 1/2FeCl_2 + Na_3PO_4 \rightarrow Na_2FePO_4F + NaCl$. Elle montre que ledit composé est une phase unique orthorhombique dont les paramètres sont : SG: P b c n (60); a= 5.22576 (4) Å; b= 13.86986 (2) Å; c = 11.79141 (2) Å.

Le composé Na_2FePO_4F est obtenu sous forme de particules qui ont une dimension moyenne de 1 à 3 µm.

Exemple 4

Synthèse de Na_2MnPO_4F par voie ionothermale dans à partir de MnF_2 et Na_3PO_4

On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 1, en utilisant 1g de mélange équimolaire de MnF_2 / Na_3PO_4 en tant que mélange de précurseurs.

La figure 4 représente le diffractogramme de RX du composé obtenu selon le schéma réactionnel $MnF_2 + Na_3PO_4 \rightarrow Na_2MnPO_4F + NaCl$. Elle montre que

ledit composé est une phase unique monoclinique dont les paramètres sont : SG: P 121/N1 (14) ; a= 13.69172 (4) Å; b= 5.30686 (2) Å; c = 13.70873 (4) Å; β= 119.67074°.

Exemple 5 (comparatif)

Synthèse de Na_2MnPO_4F par voie céramique dans à partir de MnF_2 et Na_3PO_4

On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 2 (comparatif) en utilisant un mélange équimolaire de MnF_2 et Na_3PO_4 en tant que mélange de précurseurs.

La figure 5 représente le diffractogramme de RX du composé obtenu selon le schéma réactionnel $MnF_2 + Na_3PO_4 \rightarrow Na_2MnPO_4F + NaCl$. Elle montre que ledit composé est une phase unique monoclinique dont les paramètres sont : SG: P 121/N1 (14) ; a= 13.60445 (5) Å; b= 5.28538 (3) Å; c = 13.64130 (4) Å; β= 119.47725°.

La comparaison de la largeur des raies sur les figures 4 et 5 montre que la granulométrie du composé de l'exemple 4 est plus fine que celle du composé de l'exemple 5 obtenu par voie céramique.

Example 6

Synthèse de $Na_2Fe_{0.95}Mn_{0.05}PO_4F$ par voie ionothermale à partir de FeF_2, $FeCl_2$, MnF_2, et Na_3PO_4

On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 1, en utilisant 1g de mélange équimolaire 0,5 FeF_2, 0,45 $FeCl_2$, 0,05MnF_2, et Na_3PO_4 en tant que mélange de précurseurs et en modifiant le lavage.

La poudre formée et récupérée par filtration est lavée à l'acétone pour éliminer les traces de liquide ionique, puis 2 fois avec 20 ml de méthanol pour éliminer le NaCl formé au cours de la synthèse, puis avec 20 ml d'acétone et ensuite séchée dans l'étuve à 60°C.

La figure 6 représente le diffractogramme de RX du composé obtenu selon le schéma réactionnel

$$0,5\ FeF_2 + 0,45\ FeCl_2 + 0,05\ MnCl_2 + Na_3PO_4 \rightarrow Na_2Fe_{0,95}Mn_{0,05}PO_4F + NaCl$$

La figure 6 montre que ledit composé est une phase unique orthorhombique dont les paramètres sont : SG: P b c n (60); a= 5.24863 (4) Å; b= 13.85132 (3) Å; c = 11.79877 (4) Å.

Exemple 7 (comparatif)

Synthèse de $Na_2Fe_{0.90}Mn_{0.10}PO_4F$ par voie céramique à partir de FeF_2, $FeCl_2$, MnF_2, et Na_3PO_4

On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 2 (comparatif) en utilisant un mélange équimolaire de $0.5FeF_2$, 0.40 $FeCl_2$, $0.10MnF_2$ et Na_3PO_4.

La figure 7 représente le diffractogramme de RX du composé obtenu selon le schéma réactionnel de l'exemple 6. Elle montre que ledit composé est une phase unique orthorhombique dont les paramètres sont : SG: P b c n (60); a= 5.22926 (3) Å; b= 13.76401 (5) Å; c = 11.76150 (4) Å.

La comparaison de la largeur des raies sur les figures 6 et 7 montre que la granulométrie du composé de l'exemple 6 est plus fine que celle du composé de l'exemple 7 obtenu par voie céramique.

Exemple 8

Synthèse de $LiFePO_4F$ par voie ionothermale à partir de FeF_3 et de Li_3PO_4

On a introduit 1g de mélange équimolaire FeF_3 / Li_3PO_4 (obtenu par un broyage de 30 minutes) dans 5 ml de trifluorométhanesulfonate de 1-butyl-3-methylimidazolium. On a chauffé le mélange à 260°C pendant 48 h, puis on a laissé refroidir jusqu'à la température ambiante. La poudre récupérée après filtration est lavée avec 20 ml d'acétone pour éliminer les traces de liquide ionique, rincée rapidement avec l'eau froide pour éliminer les traces de LiF formé au cours de la synthèse, lavée avec 20 ml d'acétone, puis séchée dans l'étuve à 60°C.

Le diffractogramme de RX du composé obtenu selon le schéma réactionnel $FeF_3 + Li_3PO_4 \rightarrow Li_2FePO_4F + LiF$ montre que ledit composé est une phase unique triclinique groupe d'espace P-1(2) dont les paramètres sont : a= 5.15616Å, b= 5.31041 Å, c= 7.48189 Å, α= 67.22507, β= 67.33746, γ= 81.74728°, V=174.303 $Å^3$.

Exemple 9 (comparatif)

Synthèse de $LiFePO_4F$ par voie céramique

Un mélange équimolaire de FeF_3 et Li_3PO_4 préparé par un broyage de 30 minutes est placé sous argon dans un tube scellé sous argon en platine, puis chauffé à 700°C pendant 24 h. La poudre récupérée est rincée rapidement avec de l'eau froide pour éliminer le NaF formé, lavée avec 20 ml d'acétone, puis séchée à l'étuve à 60°C.

La figure 8 représente le diffractogramme de RX du composé obtenu. Elle montre que ledit composé est une phase unique triclinique groupe d'espace P-1(2) dont les paramètres sont : a= 5.15461 Å, b= 5.30281 Å, c= 7.50755 Å; α= 67.00430 °, β= 67.00388 °, γ= 81.35027° V=173.891 $Å^3$.

Exemple 10

Synthèse de $NaFeSO_4F$ par voie ionothermale à partir de $FeSO_4.7H_2O$ et de NaF

On introduit dans une bombe Parr® ouverte, un mélange de 5 ml d'EMI-TFSI et de 2,808g de $FeSO_4.7H_2O$ et on chauffe à 230°C. Après 5 h de chauffage, on refroidit le mélange jusqu'à température ambiante, puis on ajoute 0,42 g de NaF avant de fermer la bombe Parr®. Après 10 minutes d'agitation magnétique, le mélange est chauffé à 250°C pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, la poudre récupérée est lavée deux fois avec 20 ml d'acétone, puis séchée à l'étuve à 60°C. Le diagramme de diffraction des rayons X, représenté sur la figure 9, montre la formation d'une nouvelle phase non répertoriée.

Exemple 11

Synthèse de $LiTiPO_4F$ par voie ionothermale

Elle est effectuée dans une bombe Parr® à 260°C. Le facteur limitant dans la synthèse de $LiTiPO_4F$ est la température de réaction. Pour avoir une réaction complète avec les liquides ioniques classiques, il faut des températures supérieures à 300°C. Cependant, les matériaux fluorés se décomposent à partir de 280°C. L'utilisation d'un liquide ionique protégé par un groupe CH_3 sur la position 2 en présence d'un groupement OH (hydroxy) permet de diminuer la température de la réaction par l'augmentation de la solubilité des précurseurs.

Dans 5 ml de bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de 1,2-diméthyl-(3-hydroxypropyl)-imidazolium, on ajoute 1 g de mélange équimolaire de TiF_3 et Li_3PO_4

préparé par un broyage de 30 minutes. Après 20 minutes d'agitation, le mélange est chauffé à 260°C pendant 48 h, puis refroidi jusqu'à la température ambiante. La poudre récupérée par filtration est lavée avec 20 ml d'acétone pour éliminer les traces de liquide ionique, rincée avec l'eau froide pour éliminer les traces de LiF formé au cours de la synthèse, lavée avec 20 ml d'acétone, puis séchée dans l'étuve à 60°C.

La figure 10 représente le diffractogramme de RX du composé $LiTiPO_4F$ obtenu selon le schéma réactionnel $TiF_3 + Li_3PO_4 \rightarrow LiTiPO_4F + LiF$. Elle montre que ledit composé est une phase unique triclinique groupe d'espace P-1(2) dont les paramètres sont : a= 5.24979 Å, b= 5.31177 Å, c= 7.43029 Å; α= 68.07435 °, β= 68.01394 °, γ= 83.37559 ° V=178.161 $Å^3$.

Le composé est sous forme de particules nanométriques.

Exemple 12 (comparatif)

Synthèse de $LiTiPO_4F$ par voie céramique

Un mélange équimolaire de TiF_3 et Li_3PO_4 préparé par un broyage de 30 minutes est placé dans un tube en en fer scellé sous argon, ensuite chauffé à 700°C pendant 24 h. La poudre récupérée est rincée rapidement avec de l'eau froide pour éliminer le LiF formé, suivi par lavage avec 20 ml d'acétone, puis séchée à l'étuve à 60°C.

La figure 11 représente le diffractogramme de RX (effectuée avec un cathode de cobalt) du composé $LiTiPO_4F$ obtenu selon le schéma réactionnel $TiF_3 + Li_3PO_4 \rightarrow LiTiPO_4F + LiF$. Elle montre que ledit composé est une phase unique $LiTiPO_4F$ triclinique groupe d'espace P-1(2) dont les paramètres sont : a = 5.24979Å, b = 5.31177 Å, c = 7.43029 Å, α = 68.07435, β = 68.01394, γ = 83.37559 °, V = 178.161 $Å^3$.

Exemple 13

On a comparé les performances des composés obtenus par le procédé selon l'invention décrit dans les exemples 1 et 3, et par voie céramique selon l'exemple comparatif 2. Il s'agit dans tous les cas de Na_2FePO_4.

Chacun des matériaux a été utilisé comme matériau de cathode d'une part dans une cellule électrochimique "au lithium", et d'autre part dans une cellule électrochimique "au sodium". Le cyclage a été effectué à un régime de C/15, dans lequel un électron est échangé en 15 heures.

La cellule "au lithium" comprend :

- une anode constituée par un feuille de lithium métallique ;
- un électrolyte constitué par une solution 1 M de $LiPF_6$ dans un mélange 1/1 massique de carbonate d'éthyle et de carbonate de diméthyle ;

La cellule "au sodium" comprend :

- une anode constituée par du sodium métallique appliqué sur un disque en acier ;
- un électrolyte constitué par une solution 1 M de $NaClO_4$ dans le carbonate de propylène

Les figures 12a, 12b et 12 concernent les cellules "au lithium", et les figures 13a, 13b et 13c concernent les cellules "au sodium". Les figures a concernent le matériau obtenu par voie céramique selon l'exemple 2 comparatif, les figures concernent le matériau de l'invention selon l'exemple 1 et les figures c concernent le matériau selon l'invention de l'exemple 3.

Sur chacune des figures, la variation du potentiel P (en V) est donnée en fonction de la teneur en métal alcalin pendant les deux premiers cycles (pour le composé $(Li,Na)_xFePO_4F$ sur les figures 12, pour le composé Na_xFePO_4F sur les figures 13). L'insert représente l'évolution de la capacité C (en mAh/g) en fonction du nombre de cycles N.

Ces figures montrent que la capacité au 1^{er} cycle est plus élevée pour les composés préparés selon l'invention, et elle reste plus élevée que celle du composé par voie céramique après 10 cycles. Ceci qui confirme l'intérêt du procédé de la présente invention qui permet d'obtenir de meilleurs résultats tout en abaissant d'environ 300°C la température de la synthèse par rapport à la voie céramique.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'un matéariau constitué par des particules d'un composé qui répond à l'une des formules suivantes :

(I) $A_{2-x}\ Fe_{1-m}Mn_m\ ZO_4F_{1-y}O_y$

(II) $Li_{1\pm x'}\ Fe_{1-m'}Ti_{m'}ZO_4F_{1-y}O_y$

dans lesquelles :

- A réprésente Na, Li ou K et $0 \leq x \leq 2$;
- $0 \leq m \leq 0{,}25$, $Fe_{1-m}Mn_m$ pouvant éventuellement être remplacé partiellement par au moins un autre élément métallique ;
- Z représente au moins un élément choisi parmi Si, P et S ;
- $0 \leq y \leq 1$;
- $1 \leq x \leq 2$;
- $0 < m' \leq 1$, $Fe_{1-m'}Ti_{m'}$ pouvant éventuellement être remplacé partiellement par au moins un autre élément métallique ;
- $0 \leq x' \leq 1$:

à partir de précurseurs des éléments constitutifs de l'oxyde inorganique de formule (I), ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

i) la dispersion desdits précurseurs dans un solvant comprenant au moins un liquide ionique constitué d'un cation et d'un anion dont les charges électriques s'équilibrent, pour obtenir une suspension desdits précurseurs dans ledit liquide,

ii) le chauffage de ladite suspension à une température de 25 à 380°C,

iii) la séparation dudit liquide ionique et de l'oxyde inorganique de formule (I) issu de la réaction entre lesdits précurseurs.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les précurseurs d'un métal alcalin ou alcalino-terreux sont choisis parmi les sels d'acides inorganiques, les sels d'acides organiques volatils et les sels d'acides décomposables à chaud.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les dits précurseurs sont choisis parmi Li_2CO_3, $LiHCO_3$, LiOH, Li_2O_2, $LiNO_3$, $LiCH_3CO_2$, $LiCHO_2$, $Li_2C_2O_4$, $Li_3C_6H_5O_7$, Na_2CO_3, NaOH, Na_2O_2, $NaNO_3$, $NaCH_3CO_2$,

$NaCHO_2$, $Na_2C_2O_4$, $Na_3C_6H_5O_7$, K_2CO_3, KOH, K_2O_2, KO_2 KNO_3, KCH_3CO_2, $KCHO_2$, $K_2C_2O_4$, $K_3C_6H_5O_7$ et leurs hydrates.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les précurseurs de Fe, Mn, Ti et M sont choisis parmi les sels d'acides inorganiques volatils, les sels d'acides organiques volatils, les sels d'acides décomposables à chaud et les sulfates, les chlorures et les bromures.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que lesdits précurseurs sont choisis parmi les composés suivants éventuellement sous forme leur forme d'hydrate :

- FeF_2, $FeCl_2$, $FeCl_2.4H_2O$, $FeSO_4$, $FeSO_4.7H_2O$, $Fe(C_2O_4)$, $Fe(C_2O_4).2H_2O$, $Fe(CH_3CO_2)_2$;
- MnF_2, $MnCl_2$, $MnCl_2.4H_2O$, $MnSO_4$, $MnSO_4.7H_2O$, $Mn(C_2O_4)$, $Mn(C_2O_4).2H_2O$, $Mn(CH_3CO_2)_2$, $Mn(CH_3CO_2)_2,4H_2O$, $Mn(NO_3)_2$;
- TiF_2, $TiCl_2$, TiF_3, $TiCl_3$, $TiCl_4$, $(NH_4)_2TiO(C_3H_4O_3)_2$, $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2$, $(NH_4)_2TiF_6$, $Ti(OR^1)_4$, et $Ti(NR^2)_4$ dans lesquels chacun des groupes R^1, respectivement chacun des groupes R^2, représente indépendamment des autres un groupe alkyle ayant de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ;
- FeF_3, $FeCl_3$, $FeCl_3.6H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)$, $NH_4Fe(SO_4)_2$, $Fe(C_2O_4)_3(NH_4)_3$;
- CoF_2, $CoCl_2$, $CoCl_2.4H_2O$, $CoSO_4$, $CoSO_4,7H_2O$, $Co(C_2O_4)$, $Co(CH_3CO_2)_2$, $Co(CH_3CO_2)_2,4H_2O$, $Co(NO_3)_2$;
- NiF_2, $NiCl_2$, $NiCl_2.4H_2O$, $NiSO_4$, $Ni(C_2O_4)$, $Ni(CH_3CO_2)_2$, $Ni(CH_3CO_2)_2,4H_2O$, $Ni(NO_3)_2$;
- CrF_2, $CrCl_2$, CrF_3, $Cr(CH_3CO_2)_2$, $CrCl_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Cr(NO_3)_3$ $Cr(C_2O_4)_3(NH_4)_3$;
- VF_2, VCl_2, VF_3, VCl_3, VOF_2, $VOCl_2$, $VOSO_4$, VOF_3, V_2O_5 ;
- MgF_2, $MgCl_2$, $MgCl_2,4H_2O$, $MgSO_4$, $Mg(C_2O_4)$, $Mg(CH_3CO_2)_2,4H_2O$, $Mg(CH_3CO_2)_2$, $Mg(NO_3)_2$;
- CaF_2, $CaCl_2$, $CaCl_2,4H_2O$, $CaSO_4$, $Ca(C_2O_4)$, $Ca(CH_3CO_2)_2$, $Ca(CH_3CO_2)_2,4H_2O$, $Ca(NO_3)_2$;
- AlF_3, $AlCl_3$, $AlCl_3.6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)$, $NH_4Al(SO_4)_2$, $Al(C_2O_4)_3(NH_4)_3$;
- GaF_3, $GaCl_3$, $GaCl_3.6H_2O$, $Ga_2(SO_4)_3Ga(NO_3)$, $Ga(C_2O_4)_3(NH_4)_3$, $NH_4Ga(SO_4)_2$, ;

- ZnF_2, $ZnCl_2$, $ZnCl_2,4H_2O$, $ZnSO_4$, $ZnSO_4,7H_2O$, $Zn(C_2O_4)$, $Zn(CH_3CO_2)_2$, $Zn(CH_3CO_2)_2,4H_2O$, $Zn(NO_3)_2$;
- GeF_4, $GeCl_4$, $GeF_6(NH_4)_2$, $GeF_6Li_2GeO_2$, $Ge(OCH_3)_4$, $Ge(OC_2H_5)_4$, ;
- ZrF_4, $ZrCl_4$, $ZrF_6(NH_4)_2$, ZrF_6Li_2, ZrO_2, $Zr(OCH_3)_4$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(SO_4)_2$;
- NbF_5, $NbCl_5$, $NbF_6(NH_4)$, NbF_6Li, Nb_2O_5, $LiNbO_3$, $NbOF_3$, $Nb(OCH_3)_5$, $Nb(OC_2H_5)_5$, $Nb(OC_6H_5)_5$;
- TaF_5, $TaCl_5$, $TaF_6(NH_4)$, TaF_6Li, Ta_2O_5, $LiNbO_3$, $TaOF_3$, $Ta(OCH_3)_5$, $Ta(OC_2H_5)_5$, $Ta(OC_6H_5)_5$.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que :

- les précurseurs des oxyanions SO_4 et PO_4 sont choisis parmi les acides correspondants H_2SO_4, H_3PO_4; les sels d'ammonium, d'amine, d'imidazole ou de pyridine
- les précurseurs de l'oxyanion SiO_4 sont choisis parmi les dérivés du silicium sous forme de SiO_2 nanométriques, les dérivés de tétraalkoxysilanes $(R^3O)_4Si$ et les polymères $-Si[OR^3)_2\text{-}I]_p$ ($0 \leq p \leq 10^4$), R^3 représentant un groupe alkyle ou alkyloxyalkyle ayant de préférence de 1 à 10 atomes de carbone.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les précurseurs des oxyanions YO_4 sont choisis parmi $AHSO_4$, A_2SO_4, AH_2PO_4, A_2HPO_4, A_3PO_4, A_4SiO_4, A_2SiO_3, et $A_2Si_5O_{13}$ dans lesquels A représente un métal alcalin ou alcalino-terreux.

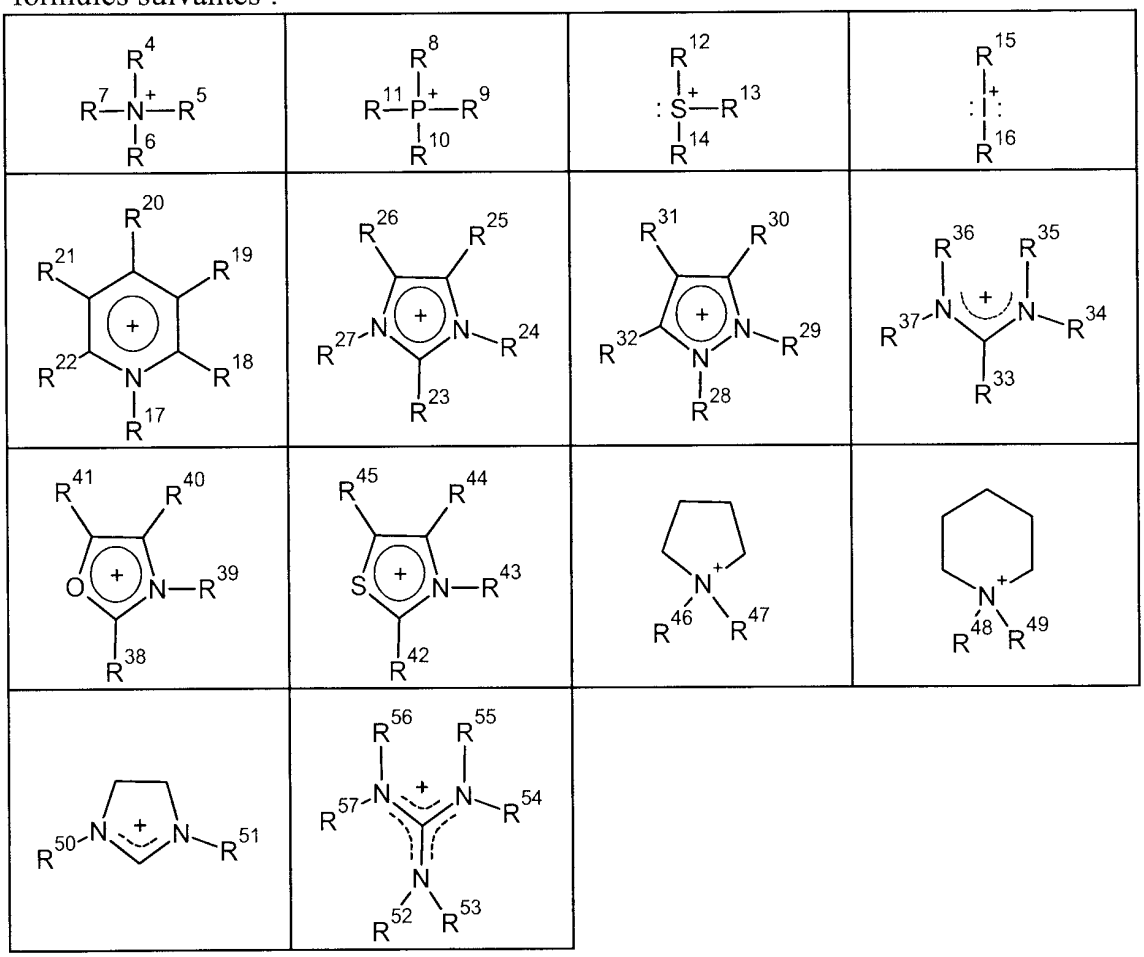
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les précurseurs d'ion fluorure sont choisis parmi les fluorures de métal alcalin, d'ammonium, d'imidazolium ou de pyridinium

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caracérisé en ce que les précurseurs d'ion oxyde sont choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les carbonates et les oxalates du métal A ou de leurs complexes avec l'oxalate d'ammonium ou avec l'oxalate d'un métal A.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de précurseurs présente au sein du liquide ionique lors de l'étape i) est de 0,01 % à 85 % en masse.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour la préparation d'un matériau constitué de particules d'un composé répondant à la formule I dans laquelle m>0.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les cations du liquide ionique sont choisis parmi les cations de formules suivantes :



dans lesquelles :

- les radicaux R^4-R^{17}, R^{27}, R^{24}, R^{28}, R^{29}, R^{37}, R^{34}, R^{39}, R^{43} et R^{46} à R^{57}, indépendamment les uns des autres, représentent un radical alkyle en C_1-C_{24}, arylalkyle en C_1-C_{24} ou alkyl(C_1-C_{24})aryle,
- les radicaux R^{18} à R^{22}, R^{23}, R^{25}, R^{26}, R^{30} à R^{33}, R^{35}, R^{36}, R^{38}, R^{40} à R^{42}, R^{44} et R^{45} représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{24}, aryle, oxaalkyle en C_1-C_{24} ou un radical $[(CH)_2]_mQ$ dans lequel Q représente OH, CN, $C(=O)OR^{58}$, $C(=O)NR^{59}R^{60}$, $NR^{61}R^{62}$, ou bien un radical 1-imidazoyle,

3-imidazoyle ou 4-imidazoyle et m est un nombre entier positif compris entre 0 et 12 inclusivement ;

- les radicaux R^8 à R^{16} peuvent également désigner un radical alkyl(C_1-C_{20})aryle ou un groupement $NR^{63}R^{64}$,
- R^{58} à R^{64}, indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{20}, aryle ou oxaalkyle en C_1-C_{20}.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les anions des liquides ioniques sont choisis parmi : Cl, Br, I, RSO_3^-, $ROSO_3^-$, $[RPO_2]^-$, $[R(R'O)PO_2]^-$, $[(RO)_2PO_2]^-$, BF_4^-, $R_fBF_3^-$, PF_6^-, $R_fPF_5^-$, $(R_f)_2PF_4^-$, $(R_f)_3PF_3^-$, $R_fCO_2^-$, $R_fSO_3^-$, $[(R_fSO_2)_2N]^-$, $[(R_fSO_2)_2CH]^-$, $[(R_fSO_2)_2C(CN)]^-$, $[R_fSO_2C(CN)_2]^-$, $[(R_fSO_2)_3C]^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, $[(C_2O_4)_2B]^-$ dans lesquels :

- R et R', identiques ou différents, représente un radical alkyle en C_1-C_{24}, aryle ou alkyl(C_1-C_{24})aryle,
- R_f est un radical fluoré choisi parmi C_nF_{2n+1} dans lequel $0 \leq n \leq 8$, CF_3OCF_2, HCF_2CF_2 et C_6F_5.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le liquide ionique renferme en outre un ou plusieurs additifs choisis parmi les alcools inférieurs, l'urée, l'eau et les acides protoniques.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape ii) de chauffage est effectuée sous atmosphère inerte, à la pression atmosphérique.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la durée de l'étape ii) de chauffage varie de 10 minutes à 200 heures.

Fig. 1

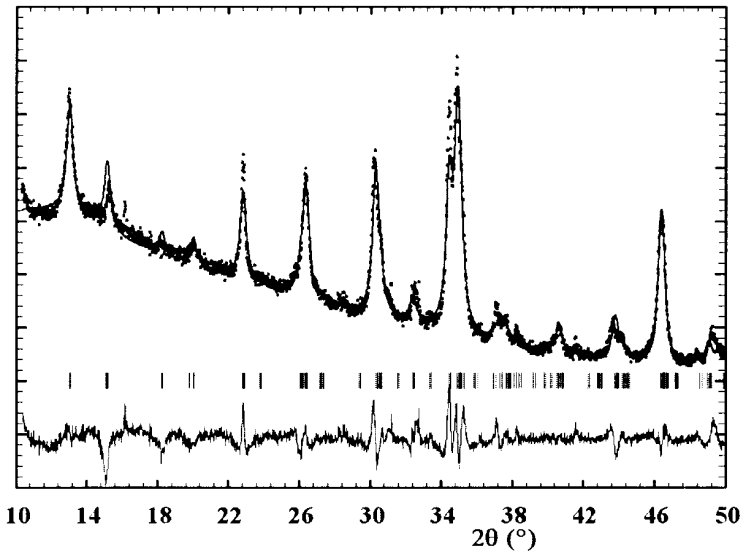


FIG. 2

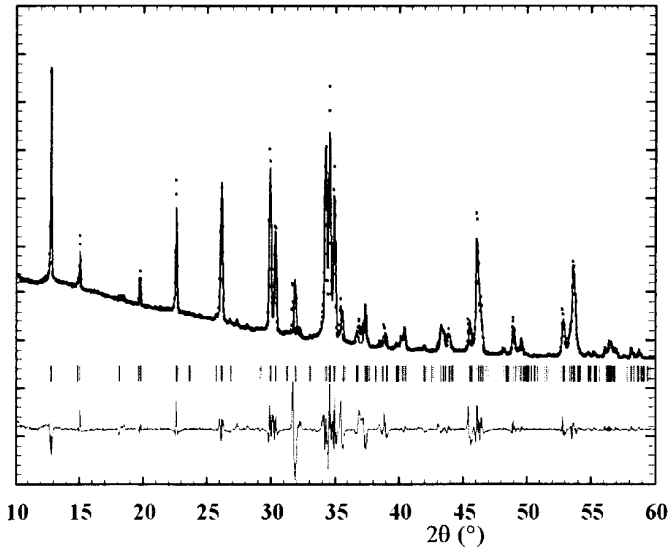


Fig. 3

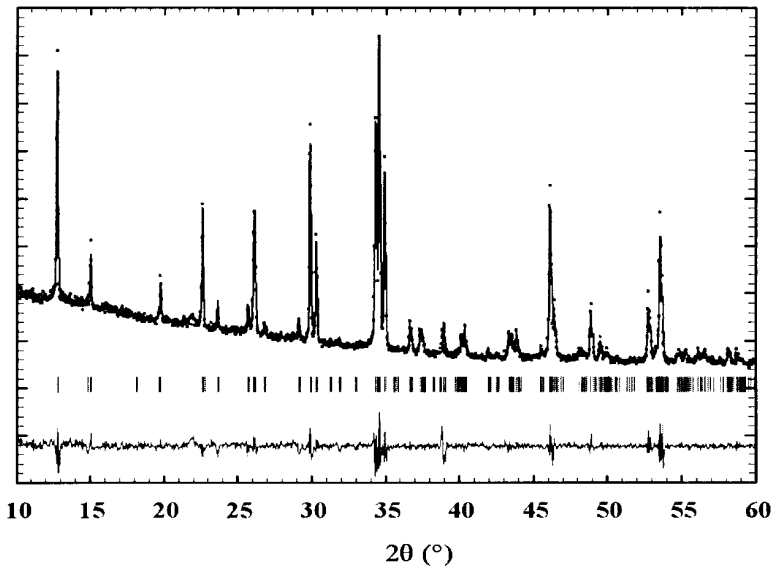


Fig. 4

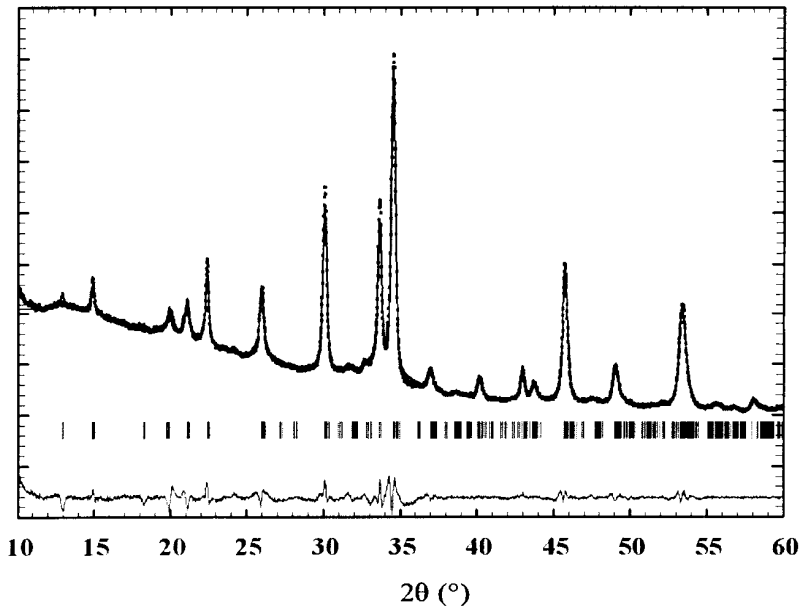


Fig. 5

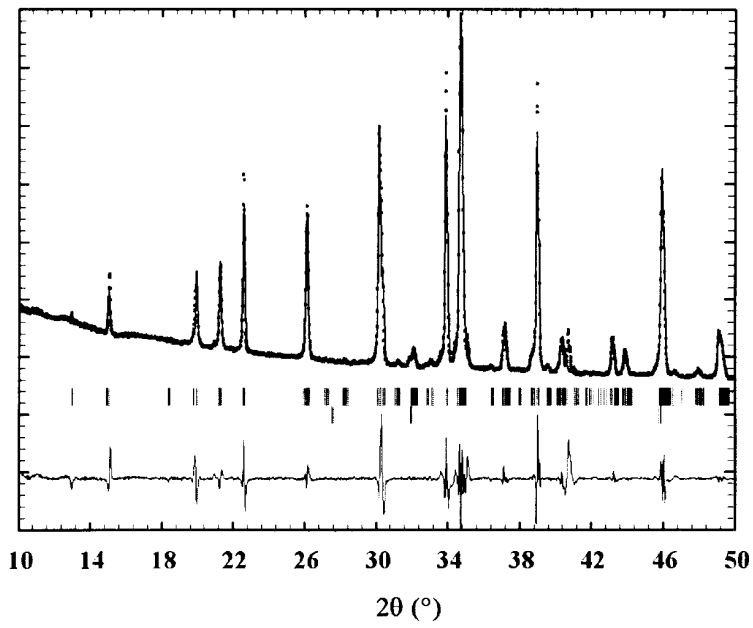


Fig. 6

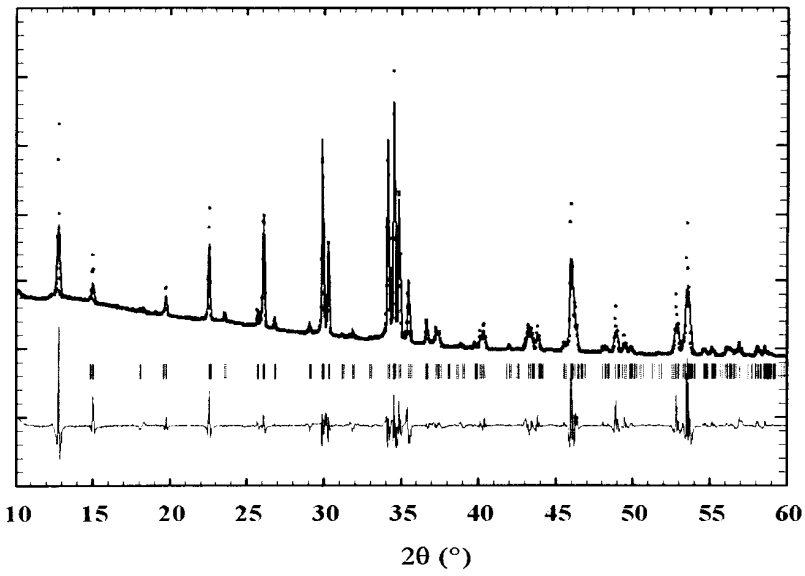


Fig. 7

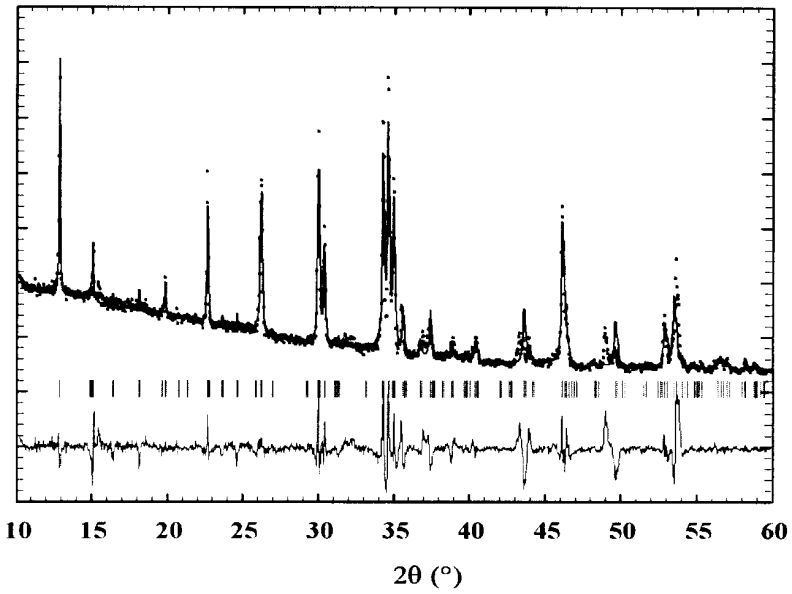

10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ (°)

Fig. 8

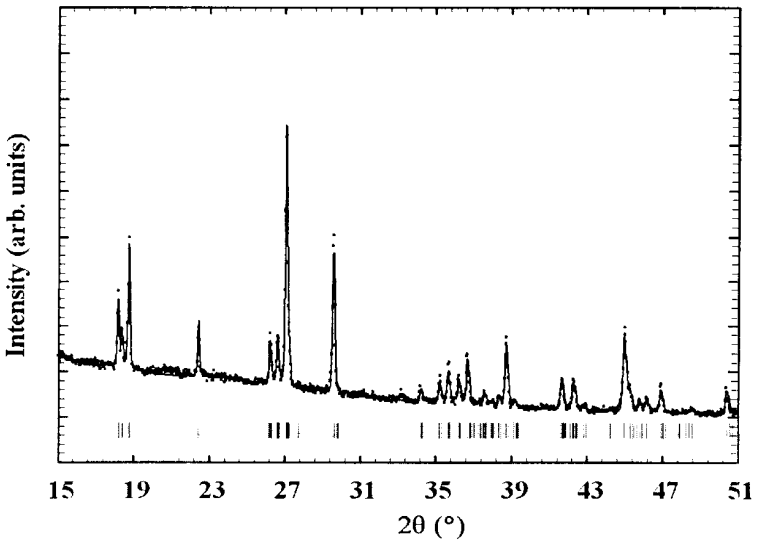

Intensity (arb. units)
15
19
23
27
31
35
39
43
47
51
2θ (°)

Fig. 9

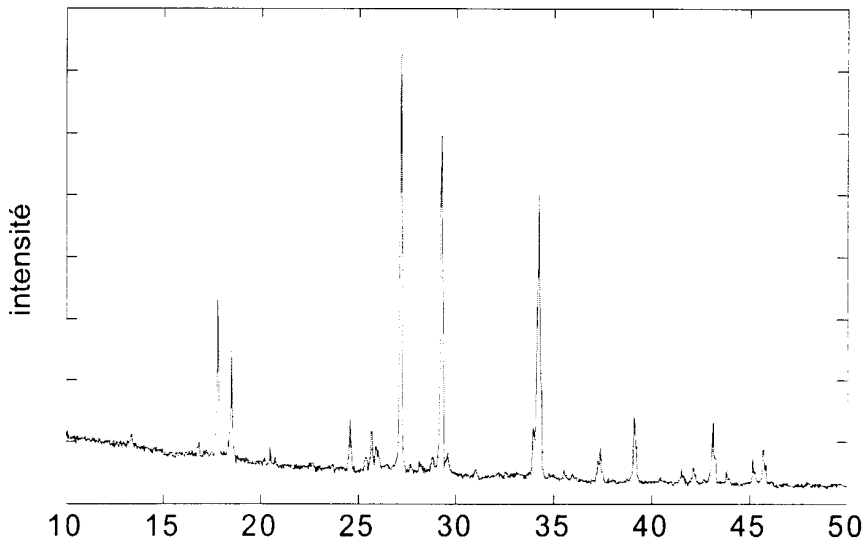

intensité
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2Θ (°)

Fig. 10

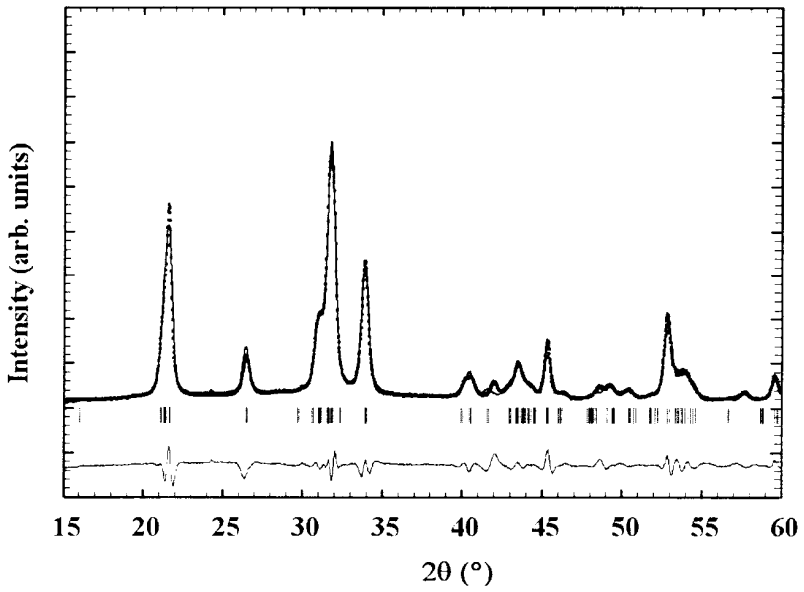

Intensity (arb. units)
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ (°)

Fig. 11

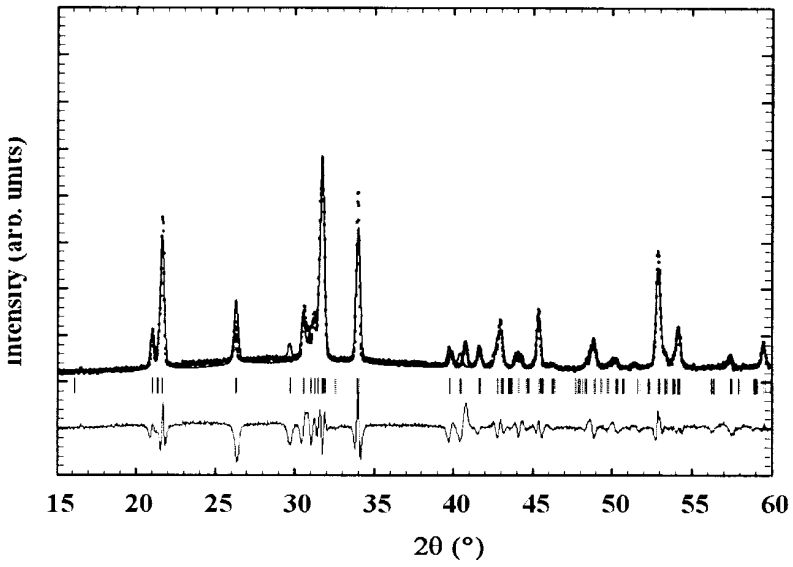
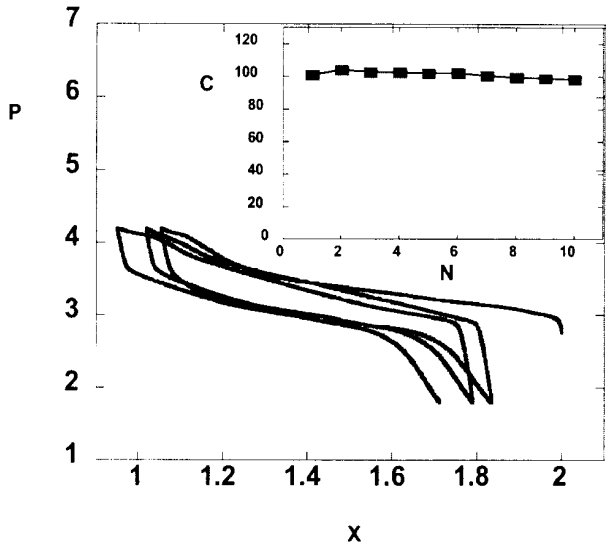
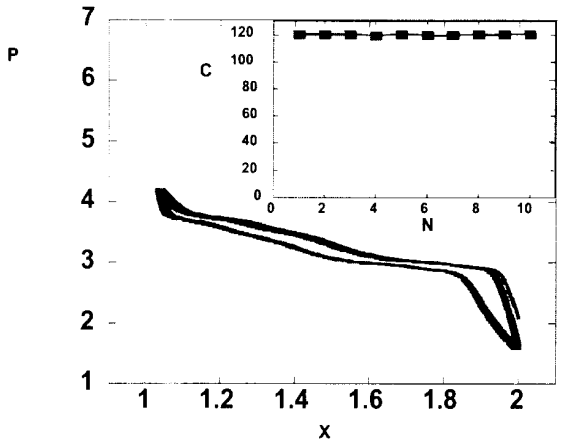


Fig. 12

12a



12b



12c

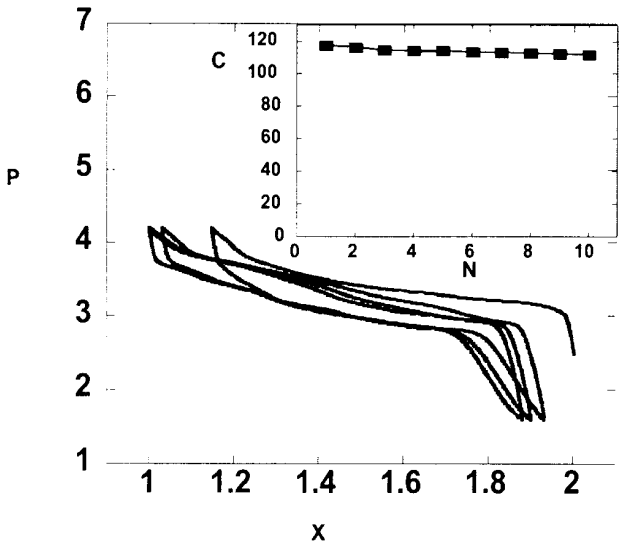
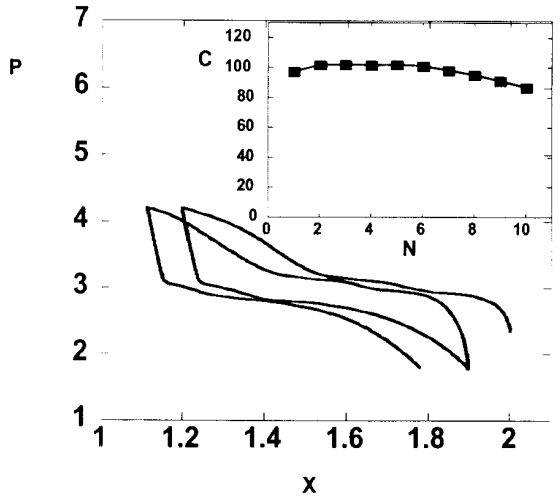
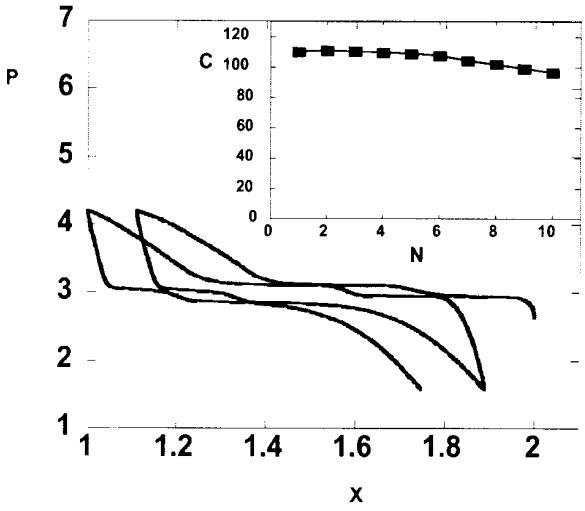


Fig. 13

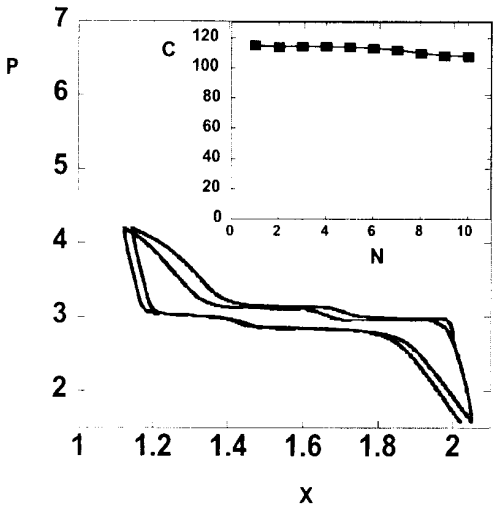
13a



13b



13c



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement national

FA 723753
FR 0953529

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
X	N. RECHAM ET.AL.: "Ionothermal Synthesis of Li-Based Fluorophosphates Electrodes" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 22, 11 avril 2009 (2009-04-11), pages 1142-1148, XP002567781	1-10, 12-16	C01D1/02 C01D15/02 H01M4/48 C01B25/455 C01B25/45
Y	* le document en entier *	11	C01B25/30

Y	WO 01/84655 A1 (VALENCE TECHNOLOGY INC [US]; BARKER JEREMY [GB]; SAIDI YAZID M [US]; S) 8 novembre 2001 (2001-11-08)	11	
A	* page 11 *	1-10, 12-16	

Y	US 2008/153002 A1 (NAZAR LINDA FAYE [CA] ET AL) 26 juin 2008 (2008-06-26) * alinéas [0014] - [0026]; exemples 1-5 *	1-16	

Y	DE 10 2006 011754 A1 (DEGUSSA [DE]) 20 septembre 2007 (2007-09-20) * alinéas [0001], [0016], [0018], [0019], [0022], [0027] - [0032], [0039], [0045] *	1-16	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

C01B
C01G
H01M

Date d'achèvement de la recherche: 11 février 2010

Examinateur: Werner, Håkan

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0953529 FA 723753

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 11-02-2010
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0184655 A1	08-11-2001	AT 317157 T	15-02-2006
		AU 4364701 A	12-11-2001
		CA 2407617 A1	08-11-2001
		DE 60117005 T2	14-09-2006
		EP 1277248 A1	22-01-2003
		TW 503596 B	21-09-2002
		US 2003027049 A1	06-02-2003
		US 2002168573 A1	14-11-2002
		US 6387568 B1	14-05-2002
US 2008153002 A1	26-06-2008	AUCUN	
DE 102006011754 A1	20-09-2007	AUCUN	

EPO FORM P0465

RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C

Numéro de la demande
FA 723753
FR 0953529

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

Revendications susceptibles de faire l'objet de recherches complètes:
-

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:
1-6, 8-16

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches:
7

Raison pour la limitation de la recherche:

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
L'objet de la revendication 1 concerne un procédé pour la préparation d'un matériau constitué par des particules d'un composé comprenant du Fe1-mMnm ou du Fe1-mTim. Cependant, le Fe1-mMnm ou le Fe1-mTim peut être remplacé avec un autre élément métallique non spécifique. Si le Fe1-mMnm ou le Fe1-mTim est remplacé par un autre élément métallique non spécifique, il n'est pas claire quel matériau a été revendiqué. L'étendue de la recherche a par conséquent été limitée au procédé selon la revendication 1 qui concerne la préparation d'un matériau constitué par des particules d'un composé comprenant du Fe1-mMnm ou du Fe1-mTim.
L'objet de la revendication 4, dépendante des revendications 1-3, définit "M". Cependant, il n'y a pas de "M" dans les revendications 1-3.
L'étendue de la recherche a par conséquent été limitée au Fe, Mn et Ti pour la revendication 4.
L'objet de la revendication 5, dépendante de la revendication 4, décrit des compositions. Les compositions comprenant Co, Ni, Cr, V, Mg, Ca, Al, Ga, Zn, Ge, Zr, Nb et Ta ne tombent pas sur l'objet de la revendication 4. L'étendue de la recherche a par conséquent été limitée aux compositions comprenant Fe, Mn et Ti pour la revendication 5.
L'objet de la revendication 7, dépendante des revendications 1-5, décrit des oxyanions YO4. Cependant, il n'y a pas des YO4 dans les revendications 1-5. Pas conséquent, l'étendue de la recherche ne comprend pas l'objet de la revendication 7.