

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 054 541**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **16 57460**
⑤1 Int Cl⁸ : **C 01 B 25/37 (2017.01), C 01 G 28/02, H 01 M 4/136,**
4/1397

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 01.08.16.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.02.18 Bulletin 18/05.

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 :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public —
FR.*

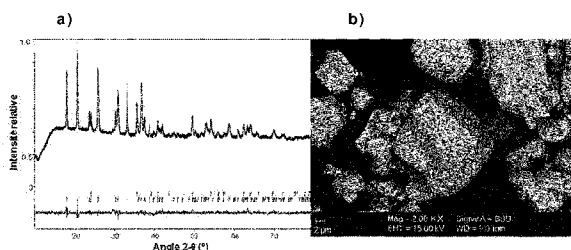
⑦2 Inventeur(s) : *CROUZET CAMILLE, BRUNET
FABRICE, RECHAM NADIR et DAVID RENALD.*

⑦3 Titulaire(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public.*

⑦4 Mandataire(s) : *IPSILON Société par actions simpli-
fiée.*

⑤4 **PROCEDE DE PREPARATION D'ARSENATES ET/OU DE PHOSPHATES DE METAUX DE TRANSITION DE
STRUCTURE OLIVINE.**

⑤7 L'invention concerne un procédé de préparation de
phosphates et d'arsénates de métaux de transition de struc-
ture olivine.



FR 3 054 541 - A1



PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'ARSÉNATES ET/ OU DE PHOSPHATES DE MÉTAUX DE TRANSITION DE STRUCTURE OLIVINE

L'invention concerne un procédé de préparation d'arsénates et/ou de phosphates de métaux de transition de structure olivine.

5 Elle s'applique en particulier au domaine des batteries lithium-ion ou sodium-ion, dans lequel il existe une demande croissante en matériaux actifs d'électrodes qui peuvent être obtenus selon un procédé simple et économique, tout en garantissant de bonnes performances électrochimiques.

Une batterie au lithium comprend au moins une électrode négative et
10 au moins une électrode positive entre lesquelles est placé un électrolyte solide ou un séparateur imprégné par un électrolyte liquide. L'électrolyte liquide est par exemple constitué d'un sel de lithium en solution dans un solvant choisi pour optimiser le transport et la dissociation des ions. L'électrode positive est constituée par un collecteur de courant supportant un matériau d'électrode qui
15 contient au moins une matière active d'électrode positive capable d'insérer des ions lithium de manière réversible ; l'électrode négative est constituée par une feuille de lithium métallique (éventuellement supportée par un collecteur de courant), d'un alliage de lithium ou d'un composé intermétallique de lithium (batterie au lithium), ou par un collecteur de courant supportant un matériau
20 d'électrode qui contient au moins une matière active d'électrode négative capable d'insérer des ions lithium de manière réversible (batterie aux ions lithium : Li-ion). Chaque matériau d'électrode comprend généralement en outre un polymère qui joue le rôle de liant (e.g. poly(fluorure de vinylidène) ou PVdF) et/ou un agent conférant une conductivité électronique
25 (e.g. carbone) et/ou un composé conférant une conduction ionique (e.g. sel de lithium).

Au cours du fonctionnement de la batterie, des ions lithium passent de l'une à l'autre des électrodes à travers l'électrolyte. Lors de la décharge de la batterie, une quantité de lithium réagit avec la matière active d'électrode
30 positive à partir de l'électrolyte, et une quantité équivalente est introduite dans l'électrolyte à partir de la matière active de l'électrode négative, la

concentration en lithium restant ainsi constante dans l'électrolyte. L'insertion du lithium dans l'électrode positive est compensée par apport d'électrons à partir de l'électrode négative *via* un circuit extérieur. Lors de la charge, les phénomènes inverses ont lieu.

5 Dans les batteries lithium-ion les plus couramment utilisées, la matière active de l'électrode positive est généralement choisie parmi $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 et des phosphates de métal de transition appartenant à la famille des olivines tels que LiFePO_4 . Dans ce type de batterie aux ions lithium, la densité d'énergie et le coût sont essentiellement liés au
10 choix de la matière active de l'électrode positive.

A l'origine, le terme olivine désigne les minéraux de la série $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Par extension, ce terme désigne aujourd'hui les minéraux de structure isotype, ce qui inclut les composés phosphates répondant à la formule LiMPO_4 dans laquelle $\text{M} = \text{Fe, Mn, Co ou Ni}$. La structure olivine de
15 LiFePO_4 peut se décrire par analogie avec la structure spinelle : ces deux structures sont en effet caractérisées par la même formule chimique générale AB_2O_4 , où A et B occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques d'un empilement d'atomes d'oxygène. La différence vient de l'empilement : il est de type cubique face centrée pour la structure spinelle et
20 hexagonal compact distordu pour la structure olivine.

Les phénomènes d'insertion/désinsertion du lithium ont été largement étudiés durant le cyclage électrochimique des phases isostructurales FePO_4 et LiFePO_4 . L'extraction du lithium *via* les canaux cationiques conduit à l'obtention de la phase isostructurale FePO_4 , de structure olivine. L'intérêt de la
25 phase FePO_4 de structure olivine (i.e. équivalente à celle de LiFePO_4) est qu'elle présente une charpente anionique stable favorisant l'insertion et la désinsertion des cations Li^+ , et également celles d'autres cations ayant un rayon cationique plus important que celui des cations Li^+ tels que les cations Na^+ . La structure olivine de NaFePO_4 permet la mobilité unidirectionnelle des
30 ions Na^+ selon l'axe b par la présence de canaux cationiques. Des polymorphes de FePO_4 autres que la phase de structure olivine peuvent exister à température ambiante [Arroyo *et al.*, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 994-1001].

La forme la plus connue de FePO_4 est la phase quartz- α , isostructurale de la berlinite AlPO_4 . Les autres variétés cristallines connues de FePO_4 sont obtenues dans des conditions spécifiques ou à partir de précurseurs bien particuliers. Les phases monoclinique et orthorhombique proviennent
5 respectivement de la déshydratation sous vide à 80°C de monocristaux de phosphosidérite ($\text{P-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de strengite ($\text{S-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La phase haute pression, isostructurale de CrVO_4 , est obtenue en appliquant une pression de 4 à 5 GPa à la phase FePO_4 quartz- α , à une température de $850\text{-}900^\circ\text{C}$. La phase FePO_4 de structure olivine reste stable jusqu'à 620°C
10 environ, puis se transforme irréversiblement en la phase quartz- α au-delà de cette température.

Seulement deux procédés sont actuellement disponibles pour préparer la phase de structure olivine : l'extraction chimique ou électrochimique d'ions Li^+ de la structure olivine LiFePO_4 . L'extraction d'ions Li^+ (ou délithiation)
15 électrochimique consiste à soumettre une cathode comprenant LiFePO_4 comme matière active, à la charge d'une batterie au lithium. Cette méthode présente l'inconvénient de former la phase de structure olivine FePO_4 *in situ* dans la batterie, empêchant son utilisation comme précurseur dans des réactions pour former d'autres matériaux. Par ailleurs, une telle méthode ne peut permettre
20 de produire des grandes quantités de FePO_4 et n'est donc pas industrialisable.

Le principe de la délithiation chimique est basé sur l'oxydation de la structure olivine LiFePO_4 , par un agent oxydant de potentiel d'oxydo-réduction supérieur à celui du couple $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ ($3,45\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$). Cette réaction conduit à l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} et permet ainsi d'extraire les ions lithium.
25 Les agents oxydants communément utilisés pour délithier LiFePO_4 sont le persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), le tétrafluoroborate de nitrosonium (NOBF_4), l'hexafluorophosphate de nitrosonium (NOPF_6), le tétrafluoroborate de nitronium (NO_2BF_4) ou l'hexafluorophosphate de nitronium (NO_2PF_6). Ces agents oxydants possèdent des potentiels standards d'oxydo-réduction
30 relativement élevés (entre $4,7\text{ V}$ et $5,1\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) par rapport à celui du couple $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$. À titre d'exemple, Rousse [*Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4082-4090] a décrit la délithiation chimique de la structure olivine LiFePO_4 , en

dispersant LiFePO_4 sous forme d'une poudre dans une solution d'acétonitrile contenant du NO_2BF_4 . Le mélange est laissé sous agitation magnétique à 80°C à l'air pendant une semaine. Le solide résultant est lavé et séché sous vide pour obtenir une poudre de phase de structure olivine FePO_4 . L'inconvénient principal de NO_2BF_4 ainsi que des autres agents oxydants précités, est leur haute toxicité ainsi que leur réactivité importante. En particulier, il est connu que la délithiation chimique, surtout si elle est effectuée en utilisant le NO_2BF_4 ou le $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, est une réaction extrêmement rapide et violente, pouvant créer des dommages structuraux. Des fissures et dislocations atypiques sont obtenues par la voie chimique, par comparaison avec la voie électrochimique. En particulier, on peut observer, en plus du domaine biphasique $\text{FePO}_4 + \text{LiFePO}_4$, un domaine de solution solide lors de la délithiation électrochimique, alors qu'on observe un mécanisme biphasique lors de la délithiation chimique [Delmas *et al.*, *Nature Materials*, **2008**, 7, 665-671 et Weichert *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134 (6), 2988-2992]. D'autres agents oxydants moins forts tels que le diiode ($E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 3,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) ou le dibrome ($E^\circ \text{Br}_2/\text{Br}^- = 4,1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) ont été étudiés. Toutefois, le dibrome est agressif et toxique et le diiode, bien que non toxique pour la santé et l'environnement, n'a un potentiel d'oxydoréduction que légèrement supérieur à celui de $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$, la délithiation est donc très lente dans les solvants conventionnellement utilisés tels que l'acétonitrile.

Ainsi, à ce jour, uniquement deux procédés sont disponibles pour former l'olivine FePO_4 . Cela limite donc l'utilisation de ce composé comme précurseur pour former des matériaux actifs tels que NaFePO_4 de structure olivine. Par ailleurs, la délithiation chimique n'est pas utilisée pour former d'autres phosphates que FePO_4 , c'est-à-dire des phosphates dans lesquels au moins une partie du fer est remplacé par un autre métal de transition.

Les présents inventeurs ont maintenant trouvé qu'un procédé simple et économique pouvait permettre d'obtenir des arsénates et/ou des phosphates de métaux de transition tels que FePO_4 de structure olivine.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé simple et peu onéreux pour la préparation d'arsénates et/ou de phosphates de métaux de

transition tels que FePO_4 de structure olivine.

L'invention a pour premier objet un procédé de préparation d'un composé arsénate et/ou phosphate de métal de transition de structure olivine répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

- M est un métal de transition ou un mélange de métaux de transition,
- T est un alcalino-terreux,
- X est P, As ou leur mélange,
- 10 - $0 < u \leq 1$, et de préférence $0,8 \leq u \leq 1$,
- $0 \leq v < 1$, et de préférence $0 \leq v \leq 0,2$, et
- les valeurs de u et v sont telles que le composé phosphate de métal de transition répondant à la formule (I) est électroniquement neutre compte tenu du degré d'oxydation du ou des éléments représentés par M et T,
- 15 caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape i) de traitement thermique sous atmosphère oxydante d'un précurseur sarcopside répondant à la formule (II) suivante :



dans laquelle :

- 20 - M et T sont tels que définis ci-dessus,
- $0 < w \leq 3$, et de préférence $2 \leq w \leq 3$,
- $0 \leq x < 3$, et de préférence $0 \leq x \leq 1$, et
- les valeurs de w et x sont telles que le précurseur sarcopside répondant à la formule (II) est électroniquement neutre compte tenu du degré
- 25 d'oxydation du ou des éléments représentés par M et T,

l'étape i) de traitement thermique étant réalisée à une température variant de 100 à 600°C environ, et de préférence à une température variant de 400 à 520°C environ.

Le procédé de l'invention est simple et peu onéreux. Il permet la préparation d'arsénates et/ou de phosphates de métaux de transition (I) tels que FePO_4 de structure olivine en une seule étape, à partir d'un précurseur de structure sarcopside de formule (II).

5 Dans la présente invention, le terme « métal de transition » désigne les éléments du bloc d. En d'autres termes, il s'agit des 38 éléments des périodes 4 à 7 et des groupes 3 à 12 du tableau périodique des éléments, hormis le lutécium $_{71}\text{Lu}$ (un lanthanide) et le lawrencium $_{103}\text{Lr}$ (un actinide).

M est de préférence un métal de transition de la période 4 du tableau
10 périodique des éléments, notamment choisi parmi Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Cu et un de leurs mélanges.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, M est Fe ou un mélange de Fe avec au moins un autre métal de transition, notamment choisi parmi Mn, Co, Ni, Zn, Cu.

15 T est de préférence Mg.

De préférence, $v = 0$ et $x = 0$.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, $u = 1$ et $w = 3$.

X est de préférence du phosphate P.

L'étape i) peut être effectuée à l'air (à titre d'atmosphère oxydante).

20 L'étape i) peut être effectuée pendant une durée variant de 1 heure à 20 jours environ, et de préférence variant de 12 heures à 3 jours environ.

L'étape i) est généralement conduite dans un four conventionnel.

L'étape i) est de préférence mise en œuvre à la pression atmosphérique.

25 Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le traitement thermique de l'étape i) est effectué selon les deux sous-étapes suivantes :

- la montée en température d'une température T^1 variant de 10 à 250°C environ à une température T^2 variant de 400 à 520°C environ, avec une

vitesse de chauffe variant de 1 à 60°C/h environ, et de préférence de 10 à 50°C/h environ, et

- le maintien de la température T^2 pendant une durée variant de 1 heure à 20 jours environ, et de préférence variant de 10 heures à 3 jours environ.

Le précurseur sarcopside de formule (II) utilisé dans l'étape i) est de préférence sous la forme d'une poudre.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le précurseur sarcopside de formule (II) utilisé dans l'étape i) est constitué de 10 particules de taille moyenne allant de 100 nm à 50 μm environ, et de préférence encore de taille moyenne allant de 1 μm à 10 μm environ. Cela permet d'améliorer la réactivité du précurseur sarcopside de formule (II), et ainsi sa conversion en phosphate de métal de transition (I) lors de l'étape i).

Le procédé peut comprendre en outre avant l'étape i), une étape i_0) de 15 broyage du précurseur sarcopside de formule (II). Cette étape préalable permet de mettre en œuvre l'étape suivante i) avec des particules ayant la taille moyenne précitée, notamment lorsque le précurseur sarcopside de formule (II) disponible (e.g. préalablement préparé ou commercial) présente une granulométrie hétérogène et/ou est constitué de particules grossières, 20 (e.g. de taille moyenne supérieure à 50 μm environ).

L'étape i_0) de broyage du précurseur sarcopside de formule (II) peut être effectuée manuellement à l'aide d'un mortier ou à l'aide d'un broyeur à billes.

L'étape i) est généralement effectuée dans un récipient en céramique.

25 Lorsque le procédé comprend l'étape i_0) précitée, le précurseur sarcopside de formule (II) broyé peut être transféré dans ledit récipient selon une étape i_{01}) avant l'étape i).

Le procédé peut comprendre en outre avant l'étape i) ou l'étape i_0), 30 une étape a) de préparation d'un précurseur sarcopside répondant à la formule (II) telle que définie dans l'invention.

En particulier, l'étape a) est réalisée en chauffant dans un contenant fermé inerte, un mélange comprenant une solution aqueuse, au moins un précurseur de phosphate, au moins un précurseur d'un métal de transition M tel que défini dans l'invention, et éventuellement au moins un précurseur d'un
5 métal alcalino-terreux T tel que défini dans l'invention, ladite étape a) étant effectuée à une température variant de 300 à 800°C environ et à une pression variant de 100 à 30000 bars environ.

L'étape a) est de préférence effectuée à une température variant de 400 à 650°C environ.

10 Dans un mode de réalisation particulier, l'étape a) est réalisée à une pression variant de 200 à 1000 bars environ.

Selon une forme de réalisation préférée de l'étape a), la solution aqueuse est à base d'eau déionisée.

Dans un mode de réalisation particulier, le rapport massique = masse
15 [précurseur de phosphate + précurseur du métal de transition M + éventuellement précurseur du métal alcalino-terreux T]/masse solution aqueuse varie de 0,01 à 10 environ.

Dans la présente invention, l'expression « contenant inerte » signifie que le contenant est en un matériau inerte vis-à-vis des composés qu'il
20 contient lors de l'étape a) et à l'issue de l'étape a).

L'étape a) est généralement effectuée dans un contenant métallique inerte hermétiquement fermé, adapté pour supporter la température et la pression utilisées.

La fermeture hermétique du contenant peut être effectuée par vissage,
25 soudage ou tout autre moyen bien connu de l'homme du métier.

En particulier, le contenant métallique inerte peut être en or, platine, ou en argent, notamment sous la forme d'un tube ou d'une capsule.

L'étape a) peut durer de 2 heures à 8 jours environ, et de préférence de 1 à 3 jours environ.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, l'étape a) est effectuée dans un autoclave, notamment sous pression d'un fluide (e.g. eau ou gaz inerte).

Le gaz inerte peut être Ar, N₂, mélange de CO/CO₂.

5 En particulier, le contenant métallique fermé hermétiquement comprenant ledit mélange de l'étape a) peut être introduit dans un autoclave. L'autoclave est alors porté à une température et une pression appropriées telles que définies dans l'invention pour permettre la formation du précurseur sarcopside (II) lors de l'étape a).

10 Le procédé peut comprendre en outre après l'étape a), une étape b) de refroidissement, notamment sous air comprimé. Cela permet de refroidir efficacement l'autoclave et le contenant fermé jusqu'à la température ambiante (e.g. 20-25°C environ), tout en abaissant la pression.

15 Le procédé peut comprendre en outre après l'étape b), une étape c) au cours de laquelle le contenant fermé est au moins en partie ouvert puis séché.

L'ouverture au moins en partie du contenant peut être effectuée par perçage.

Le séchage peut durer de 1 heure à 2 jours environ, et de préférence de 6 heures à 24 heures environ.

20 Le séchage peut être effectué sous air ou sous atmosphère inerte à une température allant de 50°C à 120°C environ, et de préférence de 70°C à 90°C environ.

Le précurseur de phosphate peut être choisi parmi les composés suivants : NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄, (NH₄)₃PO₄, P₂O₅, LiH₂PO₄ et NaH₂PO₄.

25 Le précurseur d'arsénate peut être choisi parmi les composés suivants : KH₂AsO₄, Na₂HAsO₄.7H₂O, As₂O₃, As₂O₅.xH₂O, As₂O₅, AsCl₃, AsI₃ et As₂S₅.

30 Le précurseur du métal de transition M peut être choisi parmi les oxalates, les halogénures tels que les chlorures, les sulfates, les acétates et les oxydes dudit métal de transition M.

À titre d'exemples de précurseurs du métal de transition M, on peut citer les composés suivants : $MC_2O_4 \cdot mH_2O$, $MCl_2 \cdot nH_2O$, $MSO_4 \cdot pH_2O$, $M(CH_3COO)_2$, MO ou $M_2O_3 + M$, M étant tel que défini dans l'invention, $0 \leq m \leq 2$, $0 \leq n \leq 6$ et $0 \leq p \leq 7$.

5 À titre d'exemples de précurseurs du métal alcalino-terreux T, on peut citer les composés suivants : $TC_2O_4 \cdot mH_2O$, $TCl_2 \cdot nH_2O$, $TSO_4 \cdot pH_2O$, $T(CH_3COO)_2$, TO ou $T_2O_3 + T$, T étant tel que défini dans l'invention, m, n et p étant tels que définis dans l'invention.

Le précurseur du métal de transition M et de phosphate peut être un
10 seul et même composé tel que le précurseur $M_3(PO_4)_2 \cdot qH_2O$ avec $0 \leq q \leq 8$.

Le précurseur du métal alcalino-terreux T et de phosphate peut être un seul et même composé et être par exemple choisi parmi les précurseurs $Mg_3O_8P_2 \cdot 5H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, et $NH_4MgPO_4 \cdot xH_2O$.

Le procédé peut comprendre en outre avant l'étape a), une étape a₀)
15 de mélange d'au moins un précurseur de phosphate, d'au moins un précurseur d'un métal de transition M, et éventuellement d'au moins un précurseur d'un métal alcalino-terreux T, lesdits précurseurs étant sous la forme pulvérulente.

Les précurseurs de phosphate, du métal alcalino-terreux T et du métal de transition M sont tels que définis dans l'invention.

20 Les précurseurs sont généralement utilisés lors de l'étape a) ou de l'étape a₀) en quantités stœchiométriques.

L'étape a₀) peut être effectuée par broyage, notamment manuellement ou à l'aide d'un broyeur à billes.

L'étape a₀) peut être réalisée sous atmosphère inerte ou sous air.

25 L'atmosphère inerte peut être une atmosphère d'argon ou d'azote. Pour ce faire, l'étape a₀) peut être effectuée dans une boîte à gants.

Le procédé peut comprendre en outre avant l'étape a), une étape a₁) de chauffage d'un mélange comprenant au moins un précurseur de phosphate, au moins un précurseur d'un métal de transition M et éventuellement au
30 moins un précurseur d'un métal alcalino-terreux T, lesdits précurseurs étant

sous la forme pulvérulente, ladite étape a₁) étant effectuée à une température allant de 150 à 500°C environ, sous atmosphère légèrement réductrice comprenant au moins un gaz inerte et du dihydrogène en quantités d'au plus 10% en volume environ.

- 5 En particulier, l'étape a₁) est effectuée sous atmosphère légèrement réductrice d'un gaz commercialisé sous la référence Varigon H10 comprenant 90% d'argon et 10% de dihydrogène.

Les précurseurs de phosphate, du métal alcalino-terreux T et du métal de transition M sont tels que définis dans l'invention.

- 10 Cette étape a₁) permet d'éliminer les gaz volatils tels que NH₃, CO₂ et/ou H₂O, et ainsi d'éviter une explosion éventuelle du contenant lors de l'étape suivante a).

L'étape a₁) est généralement effectuée entre les étapes a₀) et a). Toutefois, les étapes a₀) et/ou a₁) peuvent être omises.

- 15 Le procédé peut comprendre en outre une étape ii) au cours de laquelle le composé phosphate de métal de transition (I) est mis à réagir avec un composé à base de sodium. Cette étape ii) permet par exemple de préparer la matière active NaFePO₄ à partir de FePO₄.

Le composé à base de sodium peut être du NaI.

- 20 Ainsi, le phosphate de métal de transition (I) obtenu selon le procédé de l'invention peut être utilisé comme précurseur, notamment pour préparer d'autres composés à base de métaux de transition.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le métal de transition M est du fer, u = 1, v = 0, w = 3, x = 0 et y = 2.

- 25 A l'issue de l'étape a), on obtient le précurseur sarcopside de formule Fe₃(PO₄)₂ (II).

A l'issue de l'étape i), on obtient le phosphate de fer de structure olivine de formule FePO₄ (I).

De préférence, les précurseurs du fer et de phosphate sont

respectivement un oxalate de fer de formule $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ou les précurseurs de fer et de phosphate sont un seul et même composé la vivianite de formule $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ou la graffonite de formule $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$.

EXEMPLES

5 Les matières premières utilisées dans les exemples, sont listées ci-après :

- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Aldrich, pureté 99,999%,
- $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, pureté 99,999%,
- gaz constitué d'un mélange d'argon et de dihydrogène, Varigon H10,
- 10 90% Ar, 10% H_2 ,
- eau déionisée, SG water de Air Liquide, et
- argon, Linde Gas de Air Liquide.

Sauf indication spécifique, tous les matériaux ont été utilisés tels que reçus des fabricants.

15

Exemple 1

Préparation de FePO_4 selon le procédé conforme à l'invention

1.1 Préparation d'un précurseur sarcopside répondant à la formule $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (II)

0,48244 g de phosphate d'ammonium monobasique ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) et
 20 1.1320 g d'oxalate de fer ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ont été broyés et mélangés ensemble à l'air.

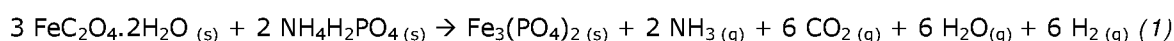
Puis, le mélange résultant a été chauffé à 400°C environ sous atmosphère d'argon et de dihydrogène pendant 4 heures environ.

Cette étape de chauffage préliminaire [étape a₀] permet d'éliminer les
 25 gaz volatils tels que NH_3 , CO_2 et H_2O . L'élimination de ces gaz permet ainsi d'éviter une surpression dans le contenant métallique utilisé pour mettre en œuvre la réaction ultérieure de formation du précurseur sarcopside (II) [étape a)], qui pourrait conduire à une perte de son étanchéité. Par ailleurs, la

présence de dihydrogène favorise des conditions légèrement réductrices, empêchant toute oxydation du fer par de l'oxygène résiduel.

Suite à cette étape de chauffage préliminaire, 110 à 150 mg du mélange résultant de l'étape précédente ont été introduit en présence de 10 µl d'eau déionisée dans un tube métallique en or (de longueur variant de 4 à 5 cm environ. Le rapport massique mélange résultant/eau déionisée était de 10 environ. Le tube métallique a été fermé hermétiquement par soudage et a été porté à une température de 500°C environ et à une pression d'eau de 100 MPa environ pendant 3 jours dans un autoclave [étape a)].

10 La réaction (1) de formation du précurseur sarcopside (II) est la suivante :



Ensuite, les parois externes de l'autoclave et le tube métallique qu'il contient ont été refroidis à l'air comprimé jusqu'à la température ambiante [étape b)]. Le tube a été enlevé de l'autoclave, pesé, percé et mis à l'étuve à 15 80°C environ pendant une nuit [étape c)]. Le tube a ensuite été ouvert et la poudre résultant récupérée.

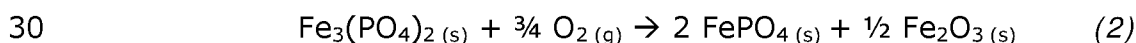
1.2 Préparation d'un phosphate de fer de structure olivine répondant à la formule FePO_4 (I)

20 110 à 150 mg de la poudre résultante telle qu'obtenue dans l'exemple 1.1 a été broyée dans un mortier [étape i₀)], puis placée dans un récipient en céramique [étape i₀₁)], introduit dans un four et chauffée à l'air pendant 5 jours selon le traitement thermique suivant :

25 - la montée en température d'une température de 25° environ à une température de 450°C environ, avec une vitesse de chauffe de 10°C/h environ, puis

- le maintien de la température de 450°C environ pendant 3 jours [étape i)].

La réaction (2) de formation du phosphate de fer (I) est la suivante :



1.3 Méthodes de caractérisation

Les propriétés structurales des matériaux sous la forme de poudres ont été analysées par diffraction aux rayons X (DPRX) à l'aide d'un diffractomètre vendu sous la dénomination commerciale D8 par la société Bruker (radiation CuK α). Les échantillons ont été scannés entre 10 et 110° 2 θ pour contrôler leur pureté et affiner les paramètres de maille des phases cristallines.

Les matériaux pulvérulents ont également été analysés par microscopie électronique à balayage en émission de champ (FE-SEM) à l'aide d'un microscope vendu sous la dénomination commerciale Ultra 55 par la société Zeiss. Une image en électrons secondaires a été obtenue pour caractériser la morphologie cristalline des échantillons fixés préalablement sur un ruban adhésif double-face carboné. Les échantillons ont également été préparés par enrobage dans une résine à base d'époxy puis polissage pour analyse chimique par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie (EDS) et imagerie en électrons rétro-diffusés.

Des analyses thermogravimétriques (TGA) ont également été mises en œuvre sur un échantillon du précurseur sarcopside (II), afin de déterminer son comportement thermique et sa stabilité. Une vitesse de chauffe de 5°C par minute environ a été utilisée de 25°C à 1000°C environ. La composition de la phase gazeuse a été contrôlée par spectroscopie de masse (MS), en parallèle du chauffage.

Des analyses par spectroscopie Mössbauer ont été réalisées avant et après l'étape i), afin de quantifier l'état d'oxydation moyen du fer dans les différents matériaux. Les spectres Mössbauer du ^{57}Fe ont été enregistrés dans un mode d'accélération constante et selon une géométrie en transmission à l'aide d'un spectromètre standard Mössbauer composé de dispositifs électroniques des sociétés Ortec et Wissel. Une source de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ [cobalt radioactif sur une feuille de rhodium] avec une activité nominale de 370 MBq a été utilisée. La source et l'absorbeur ont toujours été maintenus à température ambiante (i.e. 20-25°C environ). Tous les déplacements isomériques ont été donnés par rapport au fer α standard à température ambiante. Les absorbeurs

ont été préparés par mélange d'un échantillon (20 mg/cm² environ) avec du nitrure de bore à titre de liant. Les données ont été collectées pendant 24 heures environ. Les spectres Mössbauer ont été ajustés en utilisant la méthode des moindres carrés en supposant des raies Lorentziennes (doublets, 5 sextets).

Des tests électrochimiques ont été effectués en utilisant des cellules de type Swagelok®. Afin d'améliorer la conductivité, les matières actives ont été mélangés avec 20% en masse environ de carbone SP pendant 10 minutes environ dans une boîte à gant sous atmosphère d'argon ou en utilisant un mélangeur vendu sous la dénomination commerciale SPEX. La cellule électrochimique comprenait :

- 5 à 6 mg du mélange de matière active et de carbone SP, à titre d'électrode positive,
- une feuille de lithium, à titre d'électrode négative,
- 15 - deux feuilles de fibres de verre, à titre de séparateur intercalé entre les électrodes positive et négative, et
- une solution comprenant du LiPF₆ (1 mol/L environ) dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène et de diméthyl carbonate, à titre d'électrolyte liquide.

20 Des cycles galvanostatiques de charge-décharge ont été mis en œuvre à l'aide d'un contrôleur MacPile. Des cycles électrochimiques ont été réalisés entre 2,5 et 4,1 V vs. Li⁺/Li, avec un régime de courant variant de C/100 à C/300.

1.4 Caractérisations

25 La figure 1 représente un diagramme de diffraction des rayons X du précurseur sarcopside (II) obtenu dans l'exemple 1.1 (figure 1a) et une image par microscopie électronique à balayage en émission de champ du précurseur sarcopside (II) obtenu dans l'exemple 1.1 (figure 1b).

La figure 2 représente un diagramme de diffraction des rayons X du phosphate de fer (I) obtenu dans l'exemple 1.2 (figure 2a) et une image

30

par microscopie électronique à balayage en émission de champ du phosphate de fer (I) obtenu dans l'exemple 1.2 (figure 2b).

Tous les pics de diffraction de la figure 1a ont été indexés dans le système cristallin monoclinique $P2_{1/c}$ avec les paramètres de maille suivants :
5 a = 6,027 Å, b = 4,783 Å, c = 10,444 Å et $\beta = 90,977^\circ$, ce qui est en accord avec la description donnée par Ericsson *et al.* [*American Mineralogist*, **1986**, 71, 136–141]. La figure 1b a confirmé l'obtention de cristallites de sarcopside (II) $Fe_3(PO_4)_2$ de forme prismatique ayant une taille variant de 1 à 30 μm .

10 Tous les pics de diffraction de la figure 2a ont été indexés dans le système cristallin monoclinique $Pmna$ avec les paramètres de maille suivants : a = 9,803 Å, b = 5,790 Å et c = 4,779 Å, ce qui est en accord avec la littérature. La figure 2b a confirmé la formation d'une couche d'hématite Fe_2O_3
15 d'une épaisseur de 0,46 μm environ en surface des (et/ou entre) les grains d'olivine $FePO_4$. Les grains d'olivine $FePO_4$ avaient une taille de micrométrie comprise entre 5 et 20 μm environ. Les seules phases observées par diffraction des rayons X étaient l'hématite Fe_2O_3 et la structure olivine $FePO_4$.

La figure 3 montre une analyse thermogravimétrique du précurseur sarcopside (II) sous air. Elle montre deux gains de masse correspondant à des
20 étapes d'oxydation avant d'atteindre un plateau à 825°C environ. Le premier gain de masse commence à partir de 376°C environ, qui est la température à partir de laquelle l'oxydation démarre pour cette vitesse de chauffe de 5°C /min. Après un gain de masse maximum à 625°C environ, celui-ci ralentit
25 de 625°C à 725°C environ, ce qui correspond à un gain de masse de 4,1% en masse par rapport à la masse du précurseur sarcopside (II). Pour des températures plus élevées, l'oxydation continue jusqu'à une stabilisation vers 825°C. Un gain de masse de 5,3% est alors constaté, approchant la valeur théorique de 6,7% correspondant à la conversion totale de $Fe_3(PO_4)_2$ en $FePO_4$
30 + Fe_2O_3 . Par ailleurs, afin d'éviter que la phase $FePO_4$ de structure olivine ne se transforme irréversiblement en la phase quartz- α , il est nécessaire de ne pas oxyder le sarcopside à une température supérieure à 600°C.

La figure 4 montre une analyse par spectroscopie Mössbauer du précurseur sarcopside (II) obtenu dans l'exemple 1.1 (figure 4a) et du phosphate de fer (I) obtenu dans l'exemple 1.2 (figure 4a).

La figure 4a montre des ions Fe^{2+} à spin fort occupant des sites octaédriques (doublet Fe^{2+}), comme c'est le cas pour le fer dans l'olivine LiFePO_4 . Plus de 98% en mole du fer est dans un état d'oxydation ferreux +II Fe^{II} . Moins de 2% en mole a été identifié comme étant du fer^{III} (état d'oxydation ferrique +III) dans les sites octaédriques. Ceci peut être lié à la présence d'impuretés dans le précurseur sarcopside (II) et/ou de défauts d'oxydation.

La figure 4b a montré la présence de quatre composés différents. L'hématite Fe_2O_3 a été identifiée grâce à la présence d'un sextet. Elle représentait environ un tiers du fer, ce qui est en parfait accord avec la valeur théorique obtenue selon la réaction (2) décrite dans l'exemple 1.2. De plus, un doublet correspondant aux ions Fe^{3+} occupant des sites octaédriques a été identifié et représentait environ 57,5% en mole du fer total. Ces ions Fe^{3+} correspondent à ceux présents dans les sites octaédriques de FePO_4 de structure olivine (I). Des ions Fe^{2+} occupant des sites octaédriques et représentant environ 5,3% en mole du fer total ont également été identifiés à 2,6 mm/s. Ces ions Fe^{2+} proviennent du précurseur sarcopside (II). Enfin, d'autres ions Fe^{3+} représentant environ 3,7% en mole du fer total ont également été identifiés (Fe^{3+} bis) et représentaient des impuretés.

La figure 5 représente une courbe de cyclage électrochimique du potentiel (variant entre 2,5 et 4,1 V vs. Li^+/Li avec un régime de courant de C/100) en fonction de la quantité de lithium (x) inséré dans FePO_4 (figure 5a) et une courbe de la dérivée dx/dV en fonction du potentiel vs. Li^+/Li (figure 5b).

La figure 5a montre un plateau centré sur 3,44 V vs. Li^+/Li . Ce potentiel correspond parfaitement à celui tel que décrit dans la littérature induisant l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} dans une cellule électrochimique pour accompagner l'extraction du lithium dans LiFePO_4 . La figure 5b montre deux

pics d'oxydation et de réduction centrés autour de 3,44 V vs. Li^+/Li . Environ 0,4 Li^+ est inséré dans la structure pendant la seconde décharge, ce qui correspond à 40% de la valeur maximale. 0,2 Li^+ est soustrait à la structure après la charge suivante.

REVENDIICATIONS

1. Procédé de préparation d'un composé phosphate de métal de transition de structure olivine répondant à la formule (I) suivante :



5 dans laquelle :

- M est un métal de transition ou un mélange de métaux de transition,
- T est un alcalino-terreux,
- X est P, As ou leur mélange,
- $0 < u \leq 1$,

10 - $0 \leq v < 1$, et

- les valeurs de u et v sont telles que le composé phosphate de métal de transition répondant à la formule (I) est électriquement neutre compte tenu du degré d'oxydation du ou des éléments représentés par M et T,

15 caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape i) de traitement thermique sous atmosphère oxydante d'un précurseur sarcopside répondant à la formule (II) suivante :



dans laquelle :

- M et T sont tels que définis ci-dessus,

20 - $0 < w \leq 3$,

- $0 \leq x < 3$, et

- les valeurs de w et x sont telles que le précurseur sarcopside répondant à la formule (II) est électriquement neutre compte tenu du degré d'oxydation du ou des éléments représentés par M et T,

25 l'étape i) de traitement thermique étant réalisée à une température variant de 100 à 600°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que M est Fe ou un mélange de Fe avec au moins un autre métal de transition choisi parmi Mn, Co, Ni, Zn, Cu.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que T est
5 Mg.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape i) est mise en œuvre à la pression atmosphérique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
10 caractérisé en ce que le traitement thermique de l'étape i) est effectué selon les deux sous-étapes suivantes :

- la montée en température d'une température T^1 variant de 10 à 250°C à une température T^2 variant de 400 à 520°C, avec une vitesse de chauffe variant de 1 à 60°C/h, et

15 - le maintien de la température T^2 pendant une durée variant de 1 heure à 20 jours.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le précurseur sarcopside de formule (II) utilisé dans l'étape i) est constitué de particules de taille moyenne allant de 100 nm à
20 50 μm .

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre avant l'étape i), une étape i_0) de broyage du précurseur sarcopside de formule (II).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
25 caractérisé en ce qu'il comprend en outre avant l'étape i) ou l'étape i_0), une étape a) de préparation du précurseur sarcopside répondant à la formule (II).

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée en chauffant dans un contenant fermé inerte, un mélange comprenant une solution aqueuse, au moins un précurseur de phosphate, au moins un
30 précurseur dudit métal de transition M, et éventuellement au moins un

précurseur dudit métal alcalino-terreux T, ladite étape a) étant effectuée à une température variant de 300 à 800°C et à une pression variant de 100 à 30000 bars.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le rapport
5 massique = masse [précurseur de phosphate + précurseur du métal de transition M + éventuellement précurseur du métal alcalino-terreux T]/masse solution aqueuse varie de 0,01 à 10.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10,
10 caractérisé en ce que l'étape a) est effectuée dans un contenant métallique hermétiquement fermé, adapté pour supporter la température et la pression utilisées.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11,
caractérisé en ce qu'il comprend en outre après l'étape a), une étape b) de refroidissement.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12,
15 caractérisé en ce qu'il comprend en outre après l'étape b), une étape c) au cours de laquelle le contenant fermé est au moins en partie ouvert puis séché.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13,
20 caractérisé en ce que le précurseur de phosphate est choisi parmi les composés suivants : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, P_2O_5 , LiH_2PO_4 et NaH_2PO_4 .

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14,
25 caractérisé en ce que Le précurseur d'arsénate peut être choisi parmi les composés suivants : KH_2AsO_4 , $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, As_2O_3 , $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, As_2O_5 , AsCl_3 , AsI_3 et As_2S_5 .

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 15,
caractérisé en ce que le précurseur du métal de transition M est choisi parmi les oxalates, les halogénures, les sulfates, les acétates et les oxydes dudit métal de transition M.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend en outre avant l'étape a), une étape a₀) de mélange dudit précurseur de phosphate, dudit précurseur d'un métal de transition M, et éventuellement dudit précurseur d'un métal alcalino-terreux T, 5 lesdits précurseurs étant sous la forme pulvérulente.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend en outre avant l'étape a), une étape a₁) de chauffage d'un mélange comprenant ledit précurseur de phosphate, ledit précurseur d'un métal de transition M et éventuellement ledit précurseur d'un 10 métal alcalino-terreux T, lesdits précurseurs étant sous la forme pulvérulente, ladite étape a₁) étant effectuée à une température allant de 150 à 500°C, sous atmosphère légèrement réductrice comprenant au moins un gaz inerte et du dihydrogène en quantités d'au plus 10% en volume.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, 15 caractérisé en ce que le métal de transition M est du fer, $u = 1$, $v = 0$, $w = 3$, $x = 0$ et $y = 2$.

1 / 3

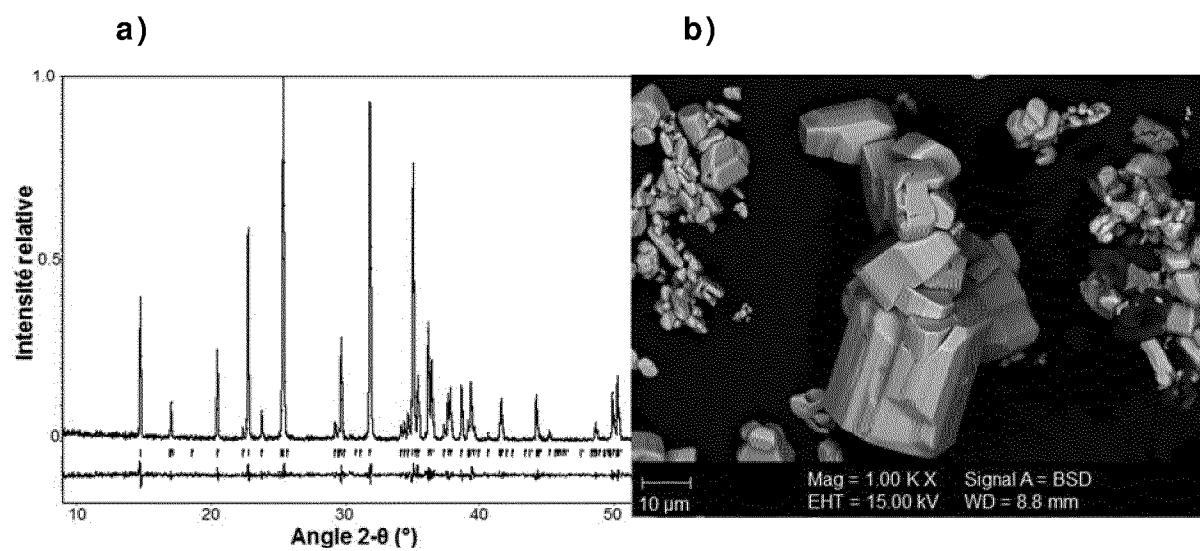


FIG. 1

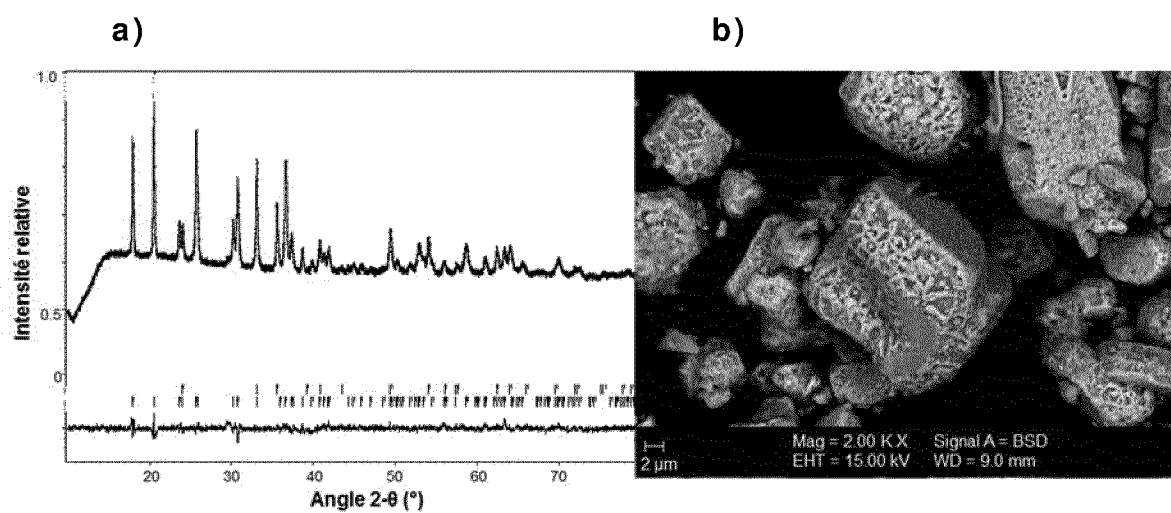


FIG. 2

2 / 3

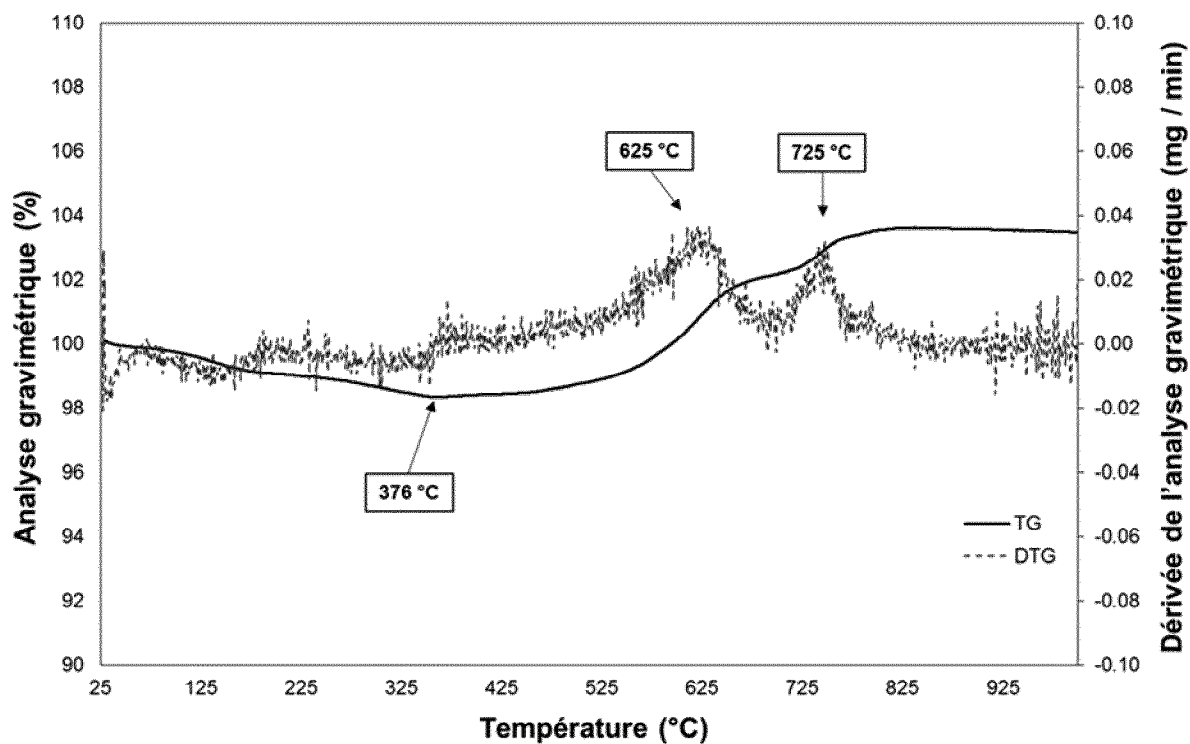


FIG.3

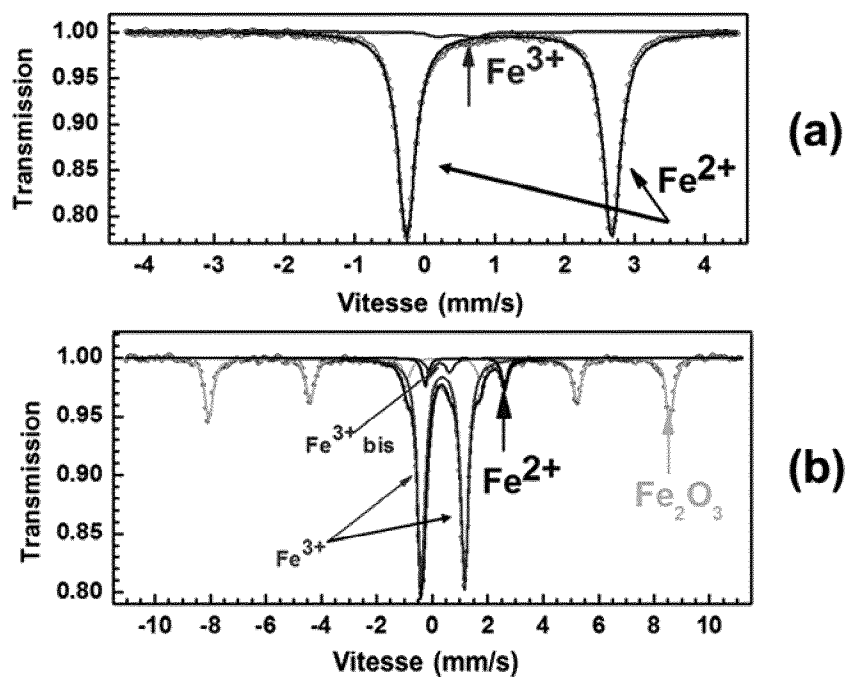


FIG.4

3 / 3

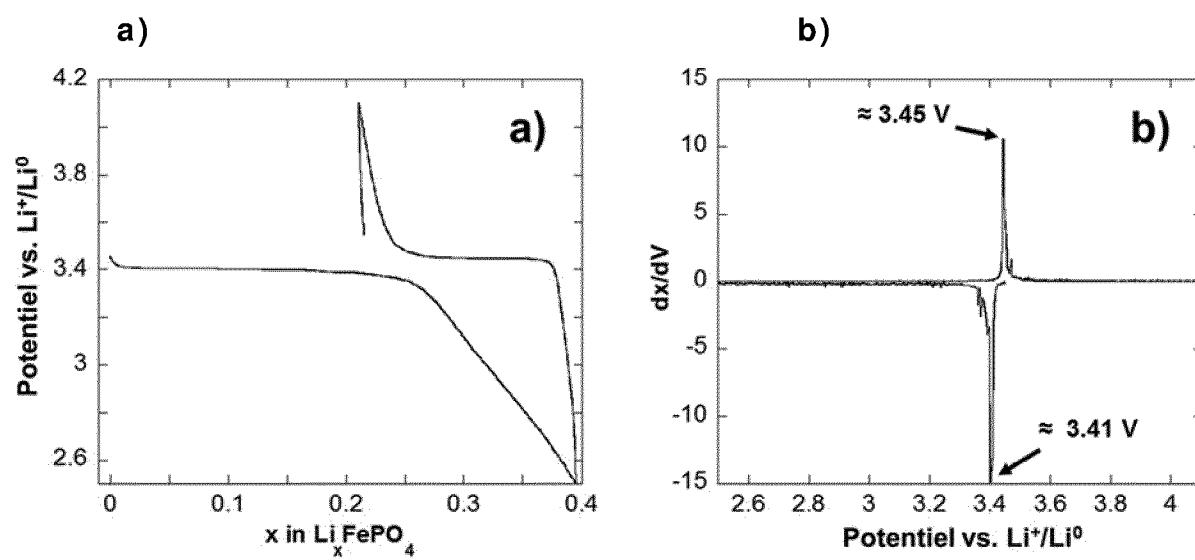


FIG. 5



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 828656
FR 1657460

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2014/061892 A1 (HANWHA CHEMICAL CORP [KR]) 24 avril 2014 (2014-04-24) * revendication 1; exemples 1-5 *	1-19	C01B25/37 C01G28/02 H01M4/136 H01M4/1397
A	DE 10 2007 049757 A1 (CHEM FAB BUDENHEIM KG [DE]) 23 avril 2009 (2009-04-23) * le document en entier *	1-19	
A	US 2012/199785 A1 (SAKA MAIKO [JP]) 9 août 2012 (2012-08-09) * le document en entier *	1-19	
A	US 2012/058039 A1 (HUANG GUIQING [US]) 8 mars 2012 (2012-03-08) * exemple all *	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 décembre 2016		Mattheis, Chris	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1657460 FA 828656**

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 **16-12-2016**

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 2014061892 A1	24-04-2014	KR 20140050125 A	29-04-2014
		TW 201424101 A	16-06-2014
		WO 2014061892 A1	24-04-2014

DE 102007049757 A1	23-04-2009	BR PI0818660 A2	15-09-2015
		CA 2698550 A1	23-04-2009
		CN 101821197 A	01-09-2010
		DE 102007049757 A1	23-04-2009
		EP 2203383 A2	07-07-2010
		ES 2588030 T3	28-10-2016
		HK 1147240 A1	06-12-2013
		JP 5528346 B2	25-06-2014
		JP 2011500492 A	06-01-2011
		KR 20100083773 A	22-07-2010
		RU 2010119411 A	27-01-2012
		TW 200925107 A	16-06-2009
		US 2011117003 A1	19-05-2011
		WO 2009050055 A2	23-04-2009

US 2012199785 A1	09-08-2012	CN 102574687 A	11-07-2012
		JP 5830845 B2	09-12-2015
		JP 2011098881 A	19-05-2011
		US 2012199785 A1	09-08-2012
		WO 2011043482 A1	14-04-2011

US 2012058039 A1	08-03-2012	AUCUN	
