

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) Nº de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 978 137

(21) Nº d'enregistrement national :

11 56634

(51) Int Cl⁸ : C 01 D 15/02 (2013.01), H 01 M 4/131, C 01 B 25/45

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 21.07.11.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 25.01.13 Bulletin 13/04.

(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) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société par actions simplifiée — FR.

(72) Inventeur(s) : LEVY CAROLINE, VERONIQUE, LAURENCE et APHECEIXBORDE ARNAUD.

(73) Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société par actions simplifiée.

(74) Mandataire(s) : CABINET NONY.

(54) PRODUIT FONDÉ A BASE DE LITHIUM.

(57) La présente invention concerne un produit fondu dont la partie cristallisée est constituée, pour plus de 99,3% en masse, d'une même phase cristallisée de formule (Li_{1-A})_{1+x}(G_{1-b}J_b)_y[(XO₄)_{1-d}D_d]zE_e, dans laquelle:

- Li est l'élément lithium,

- A est un substituant du lithium choisi parmi les éléments Na, K, H et leurs mélanges, a étant inférieur ou égal à 0,2,

- G est choisi parmi les éléments Fe, Mn, Ni, Co, V et leurs mélanges,

- J est un substituant de G choisi parmi Nb, Y, Mg, B, Ti, Cu, Cr et leurs mélanges, b étant inférieur ou égal à 0,5,

- XO₄ est un oxoanion dans lequel O désigne l'élément oxygène et X est choisi parmi les éléments P, S, V, Si, Nb, Mo, Al et leurs mélanges,

- D est choisi parmi les anions F, OH', Cl et leurs mélanges, d étant inférieur ou égal à 0,35,

- E étant choisi parmi l'élément F, l'élément Cl, l'élément O, le groupement OH et leurs mélanges,

- 0 e 2,

- 0,2 x 2,

- 0,9 y 2,

- 1 z 3

FR 2 978 137 - A1



Produit fondu à base de lithium

Domaine technique

L'invention concerne un produit fondu à base de lithium, un procédé de fabrication d'un tel produit. Ce produit peut être notamment utilisé comme matériau d'électrode, notamment dans une batterie lithium-ion.

L'invention concerne également une telle batterie.

Etat de la technique

- On connaît une famille de phases cristallisées de formule $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$, dans laquelle :
- Li est l'élément lithium,
 - A est un substituant du lithium choisi parmi les éléments Na, K, H et leurs mélanges, a étant inférieur ou égal à 0,2 (taux de substitution inférieur ou égal à 20% atomique),
 - G est choisi parmi les éléments Fe, Mn, Ni, Co, V et leurs mélanges,
 - J est un substituant de G choisi parmi Nb, Y, Mg, B, Ti, Cu, Cr et leurs mélanges, b étant inférieur ou égal à 0,5 (taux de substitution inférieur ou égal à 50% atomique),
 - XO_4 est un oxoanion dans lequel O désigne l'élément oxygène et X est choisi parmi les éléments P, S, V, Si, Nb, Mo, Al et leurs mélanges,
 - D est choisi parmi les anions F^- , OH^- , Cl^- et leurs mélanges, d étant inférieur ou égal à 0,35 (taux de substitution inférieur ou égal à 35% atomique), d pouvant être nul,
 - E est choisi parmi l'élément F, l'élément Cl, l'élément O, le groupement OH, et leurs mélanges,
 - $0 \leq e \leq 2$,
 - $-0,2 \leq x \leq 2$,
 - $0,9 \leq y \leq 2$,
 - $1 \leq z \leq 3$.
- Parmi les produits riches en phases $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$, on distingue notamment les produits obtenus par frittage en phase solide ou par chimie douce et les produits fondus.

Les produits obtenus par frittage en phase solide ou par chimie douce peuvent présenter un pourcentage très élevé de phases $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$ sur l'ensemble des phases cristallisées. Mais ces produits sont beaucoup plus coûteux à fabriquer que les produits fondus.

- 5 Des produits fondus sont par exemple décrits dans WO2005/062404 ou dans l'article « Melt casting LiFePO₄ », Journal of the electrochemical Society, 157 (4) A453-A462 (2010), M. Gauthier et Al. A la différence des produits frittés, les produits fondus peuvent être fabriqués de manière industrielle, à coûts réduits, mais sont moins riches en phases $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$.
- 10 Par ailleurs, le lithium est un fondant naturel, qui se sublime si la température de fusion est trop élevée. Pour fabriquer ces produits fondus, la température de fusion est donc classiquement déterminée pour être la plus proche possible de la température de fusion des matières premières de la charge de départ.
- 15 Les batteries lithium-ion, fabriquées en grandes quantités, peuvent incorporer des produits riches en phases $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$, notamment pour la fabrication de leurs cathodes. Leurs performances ainsi que leurs durées de vie sont dépendantes, entre autres, de la richesse en phases $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$ du produit utilisé.
- Il existe donc un besoin pour un produit riche en phases $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$ pouvant être fabriqué en quantité industrielle et à un coût réduit.
- 20 Un objet de l'invention est de satisfaire, au moins partiellement, ce besoin.

Résumé de l'invention

Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'un produit dont la partie cristallisée est constituée, pour plus de 99,3% en masse, d'une même phase $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$, dite « phase LAGJXODE » (par souci de clarté). Ce produit est remarquable en ce qu'il est fondu, c'est-à-dire qu'il est obtenu par fusion puis solidification.

Bien que la fabrication de produits fondus comportant une phase LAGJXODE soit bien connue, c'est le mérite des inventeurs d'avoir découvert un procédé qui, de manière surprenante, permet de fabriquer un produit fondu très riche en phase LAGJXODE, comme on le verra plus en détail dans la suite de la description.

Avantageusement, un produit selon l'invention peut donc être fabriqué à coûts réduits et en quantités industrielles.

Par « même phase $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$ » ou « phase LAGJXODE », on entend une phase cristallisée de formule $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$ déterminée, avec a, b, d, e, x, y, z, A, G, J, X, D et E fixés. Ainsi, par exemple, un produit comportant 90% d'une première phase $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$, avec $a = a_1$, $b = b_1$, $d = d_1$,

5 $e = e_1$, $x = x_1$, $y = y_1$, $z = z_1$, $A = A_1$, $G = G_1$, $J = J_1$, $X = X_1$, $D = D_1$ et $E = E_1$, et 9,5% d'une deuxième phase $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$, avec $a = a_2$, $b = b_2$, $d = d_2$, $e = e_2$, $x = x_2$, $y = y_2$, $z = z_2$, $A = A_2$, $G = G_2$, $J = J_2$, $X = X_2$, $D = D_2$ et $E = E_2$, telle que $a_1 \neq a_2$ et/ou $b_1 \neq b_2$ et/ou $d_1 \neq d_2$ et/ou $e_1 \neq e_2$ et/ou $x_1 \neq x_2$ et/ou $y_1 \neq y_2$ et/ou $z_1 \neq z_2$ et/ou $A_1 \neq A_2$ et/ou $G_1 \neq G_2$ et/ou $J_1 \neq J_2$ et/ou $X_1 \neq X_2$ et/ou $D_1 \neq D_2$ et/ou $E_1 \neq E_2$, n'est pas conforme à la

10 présente invention.

De préférence, un produit selon l'invention comporte encore une, et de préférence plusieurs, des caractéristiques optionnelles suivantes :

- a < 0,15, de préférence a < 0,1, de préférence a < 0,05. Dans un mode de réalisation, a = 0 (pas de substitution du lithium) ;

15 - en particulier lorsque A est l'élément hydrogène H, de préférence a > 0,05 ;

- G est choisi parmi Fe, Co, Mn, V et leurs mélanges, de préférence parmi Fe, Co, Mn et leurs mélanges ;
- G est Fe ;
- b < 0,40, de préférence b < 0,35, de préférence b < 0,30, de préférence b < 0,25, voire b < 0,20, voire b < 0,15 ; dans un mode de réalisation, b > 0,05, voire b > 0,1 ;

20 - l'élément substituant J est choisi parmi Nb, Y, Mg, B, Ti et leurs mélanges ;

- X est choisi parmi P, S, Si et leurs mélanges ;
- de préférence, X est l'élément P ;
- d < 0,30, voire d < 0,25, voire d < 0,20, voire d < 0,15, voire d < 0,10, voire d < 0,05. Dans un mode de réalisation, d = 0 ;

25 - D est F⁻ ;

- E est l'élément F (fluor) ;
- x ≥ -0,1, de préférence x ≥ -0,05, voire x ≥ 0 et/ou x ≤ 1,5, de préférence x ≤ 1,3, de préférence x ≤ 1,2, de préférence x ≤ 1 ;

30 - dans un mode de réalisation, x = 0 ;

- dans un mode de réalisation, y = 2 ;
- dans un mode de réalisation, y ≤ 1,5 ;
- dans un mode de réalisation, y = 1 ;

35 - dans un mode de réalisation, y ≥ 1 ;

- dans un mode de réalisation, e = 2 ;

- dans un mode de réalisation, $e \leq 1,5$, voire $e \leq 1$;
 - dans un mode de réalisation $e = 1$;
 - Dans un mode de réalisation $e = 0$;
 - dans un mode de réalisation $z = 1$;
- 5 - la partie cristallisée est constituée, pour plus de 99,5%, de préférence plus de 99,7%, de préférence plus de 99,8%, de préférence plus de 99,9%, de préférence sensiblement 100% en masse, de ladite phase LAGJXODE,
- la phase LAGJXODE est LiFePO_4 , ou $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, ou LiMnPO_4 , ou $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, ou LiVPO_4F , ou LiCoPO_4 , ou $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$, ou $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$, ou LiFePO_4F , ou LiVPO_4O , ou LiFeSO_4F , ou $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$, ou LiVPO_4 ;
- 10 - le produit est un produit recuit, c'est-à-dire ayant subi un traitement thermique après sa solidification ;
- de préférence, le produit n'est pas revêtu d'une couche de carbone ; Dans un mode de réalisation, plus de 50%, de préférence plus de 70%, de préférence plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% en nombre, des particules ne sont pas recouvertes, même partiellement, de carbone ;
- 15 - le produit est polycristallin ;
- la quantité massique de phase amorphe est inférieure à 80%, inférieure à 70%, inférieure à 60%, inférieure à 50%, inférieure à 40%, inférieure à 30%, inférieure à 20%, inférieure à 10%, inférieure à 5%, inférieure à 3%, inférieure à 2%, ou inférieure à 1%, sur la base de la masse du produit fondu.
- 20

Avantageusement, ces caractéristiques optionnelles améliorent les performances électrochimiques, rendant les produits particulièrement bien adaptés, après broyage éventuel, à la fabrication de cathodes pour batteries lithium-ion.

Un produit selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un bloc dont toutes les dimensions sont de préférence supérieures à 1 mm, de préférence supérieures à 2 mm, de préférence supérieures à 1 cm, de préférence supérieures à 5 cm, de préférence encore supérieures à 15 cm. De préférence, un bloc selon l'invention présente une masse supérieure à 200 g.

L'invention concerne également une poudre d'un produit fondu selon l'invention. La taille médiane de la poudre est de préférence supérieure à 0,05 μm et/ou inférieure à 100 μm .

Dans un mode de réalisation particulier, la taille médiane de la poudre est comprise entre 0,05 µm et 5 µm, de préférence comprise entre 0,05 µm et 2 µm, de préférence comprise entre 0,05 µm et 0,2 µm. Dans un mode de réalisation particulier, la taille médiane de la poudre est comprise entre 5 µm et 20 µm, de préférence entre 7 µm et 15 µm.

- 5 Plus de 50%, de préférence plus de 70%, de préférence plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% en nombre, des particules peuvent être recouvertes au moins partiellement, de préférence en totalité, de carbone ou d'un précurseur de carbone.

Procédé

- 10 L'invention concerne également un premier procédé de fabrication d'un produit fondu selon l'invention, comportant les étapes suivantes :

- a) mélange de matières premières de manière à former une charge de départ,
- b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une masse liquide à une température T_{ml} supérieure à la température de fusion T_f du produit fondu obtenu à l'issue de l'étape e) (qui peut être supérieure à la température strictement nécessaire à la fusion de la charge de départ),
- c) refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite masse liquide, de manière à obtenir un produit fondu,
- d) optionnellement, concassage et/ou broyage et/ou sélection granulométrique dudit produit fondu,
- e) traitement thermique du produit fondu à une température de palier inférieure à la température de fusion T_f dudit produit fondu et comprise entre $T_f - 800^\circ\text{C}$, ou 500°C si $T_f - 800^\circ\text{C}$ est inférieur à 500°C , et $T_f - 50^\circ\text{C}$, pendant un temps de maintien en palier supérieur à 90 minutes, et dans un environnement réducteur,
- f) optionnellement, concassage et/ou broyage et/ou sélection granulométrique dudit produit fondu,

les matières premières à l'étape a) et, optionnellement l'environnement gazeux à l'étape b), étant déterminés de manière que la partie cristallisée dudit produit fondu présente, pour plus de 99,3% en masse, une même phase $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$ telle que définie ci-dessus.

De préférence et de manière remarquable, à l'étape b), la fusion se déroule dans un environnement neutre ou contenant de l'oxygène, de préférence sous air. La conduite du procédé de fusion en est facilitée.

L'invention concerne également un deuxième procédé de fabrication d'un produit fondu selon l'invention, dont la partie cristallisée présente, pour plus de 99,3% en masse, une même phase $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{Fe}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{PO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z$, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

- 5 a') mélange de matières premières de manière à former une charge de départ,
 - b') fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une masse liquide à une température T_{ml} supérieure à la température de fusion T_f du produit fondu obtenu à l'issue de l'étape c'), la température T_{ml} étant telle que :
 - o si l'élément Fe est apporté pour plus de 97% de sa masse par $\text{FePO}_4.n.\text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, alors T_{ml} est supérieure à 1250°C, et de préférence inférieure à 1350°C, ou
 - o si l'élément Fe est apporté pour plus de 3% de sa masse par Fe_2O_3 , alors T_{ml} est supérieure à 1350°C, et de préférence inférieure à 1550°C, ou
 - o si l'élément Fe est apporté pour plus de 5% de sa masse par Fe_3O_4 , alors T_{ml} est supérieure à 1350°C, et de préférence inférieure à 1550°C, ou
 - o si l'élément Fe est apporté pour plus de 97% de sa masse par FeO , alors T_{ml} est de préférence inférieure à 1100°C, ou
 - o si l'élément Fe est apporté pour plus de 97% de sa masse par un mélange de FeO et de $\text{FePO}_4.n.\text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, ledit mélange comportant plus de 3% et moins de 97% de $\text{FePO}_4.n.\text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, alors T_{ml} est supérieure à 1250°C, et de préférence inférieure à 1350°C,
 - c') refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite masse liquide, de manière à obtenir un produit fondu selon l'invention,
 - d') optionnellement, broyage et/ou sélection granulométrique dudit produit fondu de manière à obtenir une poudre dudit produit fondu,
- les matières premières à l'étape a') et, optionnellement l'environnement gazeux à l'étape b'), étant déterminés de manière que la partie cristallisée dudit produit fondu présente, pour plus de 99,3% en masse, une même phase $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{Fe}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{PO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z$.
- 30 De préférence et de manière remarquable, à l'étape b'), la fusion se déroule dans un environnement neutre ou contenant de l'oxygène, de préférence sous air. La conduite du procédé de fusion en est facilitée.
- Ce deuxième procédé est également remarquable dans le sens où il permet l'obtention d'un produit fondu $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{Fe}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{PO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z$ selon l'invention sans étape de

traitement thermique après l'étape de fusion (à la différence du premier procédé de fabrication selon l'invention qui comporte une étape e)).

Dans un mode de réalisation, à l'étape a) ou à l'étape a'), les matières premières peuvent être à l'état solide et/ou liquide, de préférence solide.

5 Dans un mode de réalisation, une ou plusieurs matières premières peuvent être apportées sous la forme d'un gaz, notamment pour apporter l'élément Chlore Cl ou l'élément fluor F, lors de l'étape b) ou b').

Les procédés de l'invention peuvent être utilisés pour la fabrication de particules ou de blocs. Ils peuvent être adaptés pour que le produit fondu présente une ou plusieurs des
10 caractéristiques optionnelles mentionnées ci-dessus.

L'invention concerne aussi un produit fabriqué ou susceptible d'avoir été fabriqué par un procédé selon l'invention.

15 L'invention concerne aussi l'utilisation d'un produit fondu selon l'invention ou fabriqué ou susceptible d'avoir été fabriqué par un procédé selon l'invention dans la fabrication d'une cathode pour batterie lithium-ion.

L'invention concerne enfin une cathode pour batterie lithium-ion comportant un produit fondu selon l'invention ou fabriqué ou susceptible d'avoir été fabriqué par un procédé selon l'invention, et une batterie lithium-ion comportant une telle cathode. La cathode peut être en particulier obtenue par mise en forme d'une poudre selon l'invention.

20 Brève description des figures

D'autres objets, aspects, propriétés et avantages de la présente invention apparaîtront encore à la lumière de la description et des exemples qui suivent et à l'examen du dessin annexé dans lequel la figure 1 représente, en coupe transversale, une partie d'une batterie selon l'invention.

25 Définitions

- Le « taux de phase LAGJXODE » est le pourcentage de phase LAGJXODE sur l'ensemble des phases cristallisées du produit, cet ensemble étant appelé « partie cristallisée ».

Pour une phase de LAGJXODE considérée, on utilise une fiche ICDD (« International Center for Diffraction Data ») permettant d'identifier les domaines angulaires des pics de diffraction correspondant à la phase LAGJXODE. Par exemple, la fiche ICDD 40-1499 est celle de la phase olivine LiFePO₄.

Le taux de phase LAGJXODE peut être évalué par la formule (1) suivante :

$$T = 100 * (A_{LAGJXODE}) / (A_{LAGJXODE} + A_{Phases secondaires}) \quad (1)$$

où

- $A_{LAGJXODE}$ est l'aire du pic de diffraction de plus forte intensité non superposé ou de son multiplet de diffraction de plus forte intensité non superposé, de la phase LAGJXODE, mesurées sur un diagramme de diffraction X dudit produit, par exemple obtenu à partir d'un appareil du type diffractomètre D5000 de la société BRUKER pourvu d'un tube DX en cuivre. L'acquisition du diagramme de diffraction est réalisée à partir de cet équipement, sur un domaine angulaire 2θ compris entre 5° et 80° , avec un pas de $0,02^\circ$, et un temps de comptage de 1s/pas. L'échantillon est en rotation sur lui-même afin de limiter les orientations préférentielles. Le traitement du diagramme obtenu peut être réalisé par exemple à l'aide du logiciel EVA, sans traitement de déconvolution ;
- $A_{Phases secondaires}$ est la somme des aires des phases secondaires, mesurées sur le même diagramme, sans traitement de déconvolution. L'aire d'une phase secondaire est celle de son pic de diffraction de plus forte intensité non superposé ou de son multiplet de diffraction de plus forte intensité non superposé. Les phases secondaires sont les phases détectables par diffraction X autres que la phase LAGJXODE. Entre autres, Fe_2O_3 , $FePO_4$, Li_3PO_4 , $AlPO_4$ ou $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ peuvent être des phases secondaires identifiées sur le diagramme de diffraction X, en particulier lorsque le LAGJXODE est $LiFePO_4$. Un pic de diffraction « non superposé » est un pic de diffraction correspondant à une phase unique (pas de superposition de deux pics correspondant à deux phases différentes). De même, un multiplet de diffraction « non superposé » est un multiplet de diffraction correspondant à une phase unique.

La précision d'une telle mesure est égale à 0,3% en absolu.

- Un produit est classiquement dit « fondu » lorsqu'il est obtenu par un procédé mettant en œuvre une fusion de matières premières jusqu'à obtention d'une masse liquide (pouvant contenir des particules solides, mais en quantité insuffisante pour structurer ladite masse liquide, de sorte que celle-ci doit être contenue dans un récipient pour conserver sa forme), puis une solidification par refroidissement.
- Par « particule », on entend un objet solide dont la taille est inférieure à 10 mm, de préférence comprise entre 0,01 μm et 5 mm.
- Par « taille » d'une particule, on entend le diamètre de la sphère de même volume. La taille des particules d'une poudre est évaluée classiquement par une caractérisation de

distribution granulométrique réalisée avec un granulomètre laser. Le granulomètre laser peut être, par exemple, un Partica LA-950 de la société HORIBA.

- Les percentiles ou « centiles » 50 (D_{50}) et 99,5 ($D_{99,5}$) sont les tailles de particules correspondant aux pourcentages, en masse, de 50 % et 99,5 % respectivement, sur la

5 courbe de distribution granulométrique cumulée des tailles de particules de la poudre, les tailles de particules étant classées par ordre croissant. Par exemple, 99,5 %, en masse, des particules de la poudre ont une taille inférieure à $D_{99,5}$ et 0,5 % des particules en masse ont une taille supérieure à $D_{99,5}$. Les percentiles peuvent être déterminés à l'aide d'une distribution granulométrique réalisée à l'aide d'un

10 granulomètre laser.

- On appelle « taille maximale d'une poudre », le percentile 99,5 ($D_{99,5}$) de ladite poudre.

- On appelle « taille médiane d'une poudre », le percentile 50 (D_{50}) de ladite poudre.

- Par « bloc » on entend un objet solide qui n'est pas une particule.

- Par « impuretés », on entend les constituants inévitables, introduits involontairement et

15 nécessairement avec les matières premières ou résultant de réactions avec ces constituants. Les impuretés ne sont pas des constituants nécessaires, mais seulement tolérés. Par exemple, les composés faisant partie du groupe des oxydes, nitrides, oxynitrides, carbures, oxycarbures, carbonitrides et espèces métalliques de sodium et autres alcalins, chrome, yttrium, magnésium, bore, cuivre, et niobium sont des impuretés si leur présence n'est pas désirée, c'est-à-dire qu'ils n'entrent pas dans la composition du produit de LAGJXODE à fabriquer.

- On appelle « précurseur de carbone » un composé qui, par traitement thermique, en particulier par pyrolyse, se transforme, au moins en partie, en carbone. Un polymère organique, comme le polyéthylène glycol ou PEG, est un exemple de précurseur de carbone.

- Sauf indication contraire, toutes les teneurs sont des pourcentages massiques.

- Par « contenant un », « comprenant un » ou « comportant un », on entend « comportant au moins un », sauf indication contraire.

Description détaillée

30 Un exemple du premier procédé selon l'invention est à présent décrit dans le détail.

A l'étape a), une charge de départ permettant de fabriquer un produit fondu selon l'invention est formée à partir des constituants lithium, A, G, J, D, X et E, ou de composés de ces constituants, notamment de composés d'oxydes et/ou de carbonates et/ou d'hydroxydes et/ou d'oxalates et/ou de nitrates et/ou de phosphates et/ou de métaux et/ou de chlorures et/ou de fluorures et/ou de sulfures et/ou de composés ammoniaqués. De

35

préférence, ces composés sont choisis parmi les phosphates, les carbonates et les oxydes. Ces composés peuvent être choisis de préférence parmi Li_2O , Li_2CO_3 , LiOH , LiH_2PO_4 , Li_3PO_4 , LiF , Na_2CO_3 , NaOH , KOH , Fe , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , $\text{FePO}_4\text{,n.H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, Co_3O_4 , CoO , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 , Cu_2O , CuO , Cr_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, H_3PO_4 , P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 , MoO , MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , MgO , MgCO_3 , NiO . De préférence, ces composés sont choisis parmi Li_2O , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , $\text{FePO}_4\text{,n.H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, Co_3O_4 , CoO , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 , Cu_2O , CuO , Cr_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, H_3PO_4 , P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 , MoO , MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , MgO , MgCO_3 , NiO .

- 5 10 Dans un mode de réalisation, l'élément F est apporté sous la forme d'un gaz.

Dans un mode de réalisation, l'élément Cl est apporté sous la forme d'un gaz.

De préférence, les composés des constituants lithium, A, G, J, D, X et E représentent ensemble plus de 90 %, plus de 95 %, plus de 98 %, de préférence plus de 99 %, en pourcentages massiques, des constituants de la charge de départ. De préférence ces 15 composés représentent, ensemble avec les impuretés, 100% des constituants de la charge de départ.

De préférence, aucun composé autre que ceux apportant les constituants lithium, A, G, J, D, X et E n'est introduit volontairement dans la charge de départ, les autres constituants présents étant ainsi des impuretés.

- 20 25 Les constituants lithium A, G, J, D, X et E de la charge de départ se retrouvent pour l'essentiel dans le produit fondu fabriqué. Une partie de ces constituants, par exemple le manganèse et/ou le lithium, variable en fonction des conditions de fusion, peut cependant se volatiliser pendant l'étape de fusion. L'homme du métier sait comment adapter la composition de la charge de départ en conséquence de manière à obtenir, à l'issue de l'étape e), un produit fondu conforme à l'invention.

Les granulométries des poudres utilisées peuvent être celles couramment rencontrées dans les procédés de fusion.

Un mélange intime des matières premières peut être effectué dans un mélangeur. Ce mélange est ensuite versé dans un four de fusion.

- 30 A l'étape b), la charge de départ est fondu jusqu'à l'obtention d'une masse liquide, à une température T_{ml} supérieure à la température de fusion T_f du produit fondu obtenu à l'issue de l'étape e), de préférence dans un four à arc électrique. L'électrofusion permet en effet la fabrication de grandes quantités de produit fondu avec des rendements intéressants.

On peut par exemple utiliser un four à arc de type Héroult comportant deux électrodes et dont la cuve a un diamètre d'environ 0,8 m et pouvant contenir environ 180 kg de liquide en fusion.

5 Mais tous les fours connus sont envisageables, comme un four à induction, un four à plasma ou d'autres types de four Héroult, pourvu qu'ils permettent de faire fondre complètement la charge de départ.

En particulier pour un produit de LiFePO₄ fondu, une énergie comprise entre 400 et 1200 kWh/T est bien adaptée.

10 On peut également réaliser une fusion en creuset dans un four de traitement thermique, de préférence dans un four électrique, de préférence dans un environnement neutre ou réducteur.

De préférence, on utilise un four à arc ou un four à induction.

15 Sans que ce soit systématique, il est possible d'augmenter la qualité du brassage par barbotage d'un gaz neutre comme mentionné dans FR 1 208 577. La qualité de brassage du liquide en fusion peut en particulier être améliorée par barbotage d'azote. Le débit et/ou la température dudit gaz est de préférence adaptée de manière à ce que la température de la masse liquide ne soit sensiblement pas affectée par cet ajout de gaz.

20 Les inventeurs ont constaté que de façon surprenante, dans le premier procédé selon l'invention, l'environnement lors de l'étape de fusion b) a peu d'influence sur le produit fondu obtenu en fin d'étape e). Il est donc possible d'effectuer l'étape de fusion b) dans un environnement neutre ou oxydant, de préférence sous air. La conduite du procédé en est avantageusement simplifiée.

25 De préférence, on chauffe de manière à ce que la température de la masse liquide en fusion T_{ml} soit inférieure à $T_f + 300^\circ\text{C}$, de préférence inférieure à $T_f + 150^\circ\text{C}$, et/ou supérieure à $T_f + 20^\circ\text{C}$, de préférence supérieure à $T_f + 50^\circ\text{C}$.

Par exemple, si le produit fondu est LiFePO₄, la température T_{ml} est supérieure à 980°C, de préférence supérieure à 1000°C, de préférence supérieure à 1030°C, et de préférence inférieure à 1280°C, de préférence inférieure à 1130°C.

30 A la fin de l'étape b), la charge de départ est sous la forme d'une masse liquide, qui peut éventuellement contenir quelques particules solides, mais en une quantité insuffisante pour qu'elles puissent structurer ladite masse. Par définition, pour conserver sa forme, une masse liquide doit être contenue dans un récipient.

Dans un premier mode de réalisation, l'étape c) comporte les opérations suivantes :

c₁) dispersion de la masse liquide sous forme de gouttelettes liquides,
c₂) solidification de ces gouttelettes liquides par contact avec un fluide, de préférence un fluide oxygéné, de préférence sous air, de manière à obtenir des particules fondues.

5 Par simple adaptation de la composition de la charge de départ, des procédés de dispersion classiques, en particulier par soufflage ou atomisation, permettent ainsi de fabriquer, à partir d'une masse liquide en fusion, des particules de différentes tailles en un produit fondu selon l'invention.

A l'opération c₁), un filet du liquide en fusion est dispersé en gouttelettes liquides. La 10 dispersion peut résulter d'un soufflage à travers le filet de la masse liquide. Mais tout autre procédé d'atomisation d'une masse liquide, connu de l'homme de l'art, est envisageable.

A l'opération c₁), on met en contact ladite masse liquide avec un fluide, de préférence un fluide neutre ou un fluide oxygéné, de préférence un fluide oxygéné, de préférence un 15 fluide comportant au moins 20% en volume d'oxygène, de préférence gazeux, de préférence encore avec de l'air.

A l'opération c₂), les gouttelettes liquides sont transformées en particules solides par contact avec un fluide, de préférence un fluide neutre ou un fluide oxygéné, de préférence un fluide oxygéné, de préférence un fluide comportant au moins 20% en volume 20 d'oxygène, de préférence gazeux, de préférence encore avec de l'air.

De préférence, le fluide mis en œuvre est le même pour les deux opérations c₁) et c₂).

De préférence, le procédé est adapté de manière que, sitôt formée, la gouttelette de liquide en fusion soit en contact avec le fluide. De préférence encore, la dispersion (opération c₁)) et la solidification (opération c₂)) sont sensiblement simultanées, la masse liquide étant dispersée par un fluide, de préférence gazeux, apte à refroidir et solidifier ce liquide.

De préférence, le contact avec le fluide est maintenu au moins jusqu'à la solidification complète des gouttelettes.

Un soufflage d'air à température ambiante est possible.

30 A l'issue de l'opération c₂), on obtient de préférence des particules solides qui présentent une taille comprise entre 0,01 µm et 5 mm, voire entre 0,01 µm et 3 mm, en fonction des conditions de dispersion.

Le produit fondu selon l'invention peut se présenter en fin d'étape c₂) sous la forme de particules de taille inférieure à 50 µm. Le broyage desdites particules peut alors, pour la fabrication d'une cathode, être facultatif.

Dans un deuxième mode de réalisation, l'étape c) comporte les opérations suivantes :

- 5 c₁') coulage de la masse liquide dans un moule ;
- c₂') solidification par refroidissement de la masse liquide coulée dans le moule jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié ;
- c₃') démoulage du bloc.

A l'opération c₁'), la masse liquide est coulée dans un moule apte à résister à la masse liquide en fusion. De préférence, on utilise des moules en graphite, en fonte, ou tels que définis dans US 3,993,119. Dans le cas d'un four à induction, la spire est considérée comme constituant un moule. Le coulage s'effectue de préférence sous air.

A l'étape c₂'), la masse liquide coulée dans le moule est refroidie jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié.

15 La vitesse de refroidissement du liquide en fusion pendant la solidification est toujours inférieure à 1000 K/s, voire inférieure à 100 K/s.

Dans un mode de réalisation, au cours de la solidification, on met la masse liquide en contact avec un fluide neutre ou un fluide oxygéné, de préférence un fluide oxygéné, de préférence un fluide comportant au moins 20% en volume d'oxygène, de préférence gazeux, de préférence encore avec de l'air. De manière générale, on peut mettre ladite masse liquide et/ou le bloc en contact avec ledit fluide oxygéné à l'opération c₁') et/ou à l'opération c₂') et/ou à l'opération c₃') et/ou après l'opération c₃')).

Cette mise en contact peut donc être effectuée dès la coulée. Cependant, il est préférable de ne commencer cette mise en contact qu'après la coulée. Pour des raisons pratiques, la 25 mise en contact avec le fluide ne commence de préférence qu'après le démoulage.

A l'étape c₃'), on démoule le bloc.

A l'étape d), optionnelle, le produit fondu, sous forme de particules ou de blocs, est concassé et/ou broyé. Tous les types de concasseurs et broyeurs sont utilisables. De préférence, un broyeur à jet d'air ou un broyeur à billes est utilisé.

30 Dans un mode de réalisation, le procédé comporte une étape d).

Le produit fondu est de préférence broyé de façon à obtenir une poudre présentant une taille maximale D_{99,5} inférieure à 100 µm, de préférence inférieure à 80 µm, de préférence

inférieure à 50 µm, de préférence inférieure à 30 µm, de préférence inférieure à 10 µm, de préférence inférieure à 5 µm, de préférence inférieure à 1 µm.

Le produit fondu, éventuellement après broyage, subit de préférence une opération de sélection granulométrique en fonction des applications visées, par exemple par tamisage.

5 Quel que soit le mode de réalisation considéré, des impuretés en provenance des matières premières peuvent être présentes.

En particulier, on peut retrouver à titre d'impuretés les éléments Ba, Sr, Yb, Ce, Ca ; et Si, S, Na, K, Nb, Y, B, Ti, Cu, Cr, Mg, Al lorsque l'on ne souhaite pas que la phase LAGJXODE contienne ces éléments.

10 De préférence, la teneur massique totale en impuretés est inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1 %, de préférence inférieure à 0,7%. De préférence encore,

- Ca < 0,2%, de préférence Ca < 0,1%, et/ou
- Al < 0,5%, de préférence Al < 0,3%, de préférence < 0,2%, si XO₄ ne contient pas d'aluminium, et/ou

15 - Si < 0,2%, de préférence Si < 0,15%, si XO₄ ne contient pas de silicium, et/ou
 - Na < 0,8%, de préférence Na < 0,6%, de préférence Na < 0,5%, de préférence Na < 0,4%, si A ne contient pas de sodium, et/ou
 - Ti < 0,2%, de préférence Ti < 0,1%, si G ne contient pas de titane.

A l'étape e), le produit fondu subit un traitement thermique de cristallisation, ce qui 20 avantageusement permet de réduire la quantité de phase amorphe et d'augmenter la quantité de phase LAGJXODE.

A l'étape e), de préférence la température de palier du traitement thermique est supérieure à T_f – 700°C, de préférence supérieure à T_f – 600°C, de préférence supérieure à T_f – 530°C, de préférence supérieure à T_f – 480°C, de préférence supérieure à T_f – 430°C, de préférence supérieure à T_f – 380°C, de préférence supérieure à T_f – 330°C, et/ou de préférence inférieure à T_f – 80°C, de préférence inférieure à T_f – 130°C, de préférence inférieure à T_f – 180°C, de préférence inférieure à T_f – 230°C. Par exemple, pour un produit LiFePO₄ fondu, la température du traitement thermique est supérieure à 25 500°C, de préférence supérieure à 550°C, de préférence supérieure à 600°C, de préférence supérieure à 650°C, et inférieure à 930°C, de préférence inférieure à 900°C, de préférence inférieure à 850°C, de préférence inférieure à 800°C, préférence inférieure à 750°C.

De préférence, le temps de maintien en palier est supérieur à 2 heures et/ou inférieur à 24 heures, de préférence inférieur 15 heures, de préférence inférieur à 10 heures. Une température de palier de 700°C, maintenue pendant 5 heures est bien adaptée.

L'environnement réducteur peut être créé par un balayage d'un gaz tel qu'un mélange 5 CO/CO₂ ou un mélange N₂/H₂. Mais toute méthode permettant de générer un environnement réducteur connue de l'état de la technique peut être utilisée.

De préférence, les particules sont recuites dans un environnement réducteur créé par un gaz.

A l'étape f), optionnelle, les particules fondues recuites peuvent être broyées et/ou subir 10 une opération de sélection granulométrique en fonction des applications visées, par exemple par tamisage, en particulier de manière que les particules obtenues constituent une poudre présentant une taille médiane supérieure à 0,05 µm et/ou inférieure à 100 µm.

Lors d'une étape ultérieure, plus de 50% en nombre des particules du produit fondu de la poudre obtenue en fin d'étape e) ou f) peuvent être recouvertes, au moins partiellement, 15 de carbone ou d'un précurseur de carbone.

Dans un mode de réalisation, lesdites particules du produit fondu recouvertes de carbone ou d'un précurseur de carbone représentent plus de 70%, plus de 90%, plus de 95%, plus de 99%, sensiblement 100% en nombre des particules de la poudre, ce qui avantageusement permet d'en améliorer la conductivité électrique, et donc les 20 performances de la batterie comportant une cathode mise en forme à partir d'une telle poudre.

Le dépôt de carbone ou de précurseur de carbone est classiquement réalisé par pyrolyse. D'autres procédés peuvent également être utilisés, par exemple ceux décrits dans EP 1 325 525 et EP 1 325 526.

25

Un exemple du second procédé selon l'invention est à présent décrit dans le détail.

Toutes les caractéristiques décrites précédemment pour l'étape a) du premier procédé selon l'invention sont également applicables pour l'étape a').

Sensiblement tous les constituants lithium A, Fe, J, D, P et E de la charge de départ se 30 retrouvent dans le produit fondu fabriqué. Une partie de ces constituants, par exemple le manganèse et/ou le lithium, variable en fonction des conditions de fusion, peut cependant se volatiliser pendant l'étape de fusion. L'homme du métier sait comment adapter la

composition de la charge de départ en conséquence de manière à obtenir, à l'issue de l'étape c'), un produit fondu conforme à l'invention.

Dans un mode de réalisation, à l'étape a'), de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% en masse de l'élément Fe est apporté par $\text{FePO}_{4,n}\text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq$

5 6.

Dans un mode de réalisation, à l'étape a'), de préférence plus de 5%, voire plus de 15%, voire plus de 25% en masse de l'élément Fe est apporté par Fe_2O_3 .

Dans un mode de réalisation, à l'étape a'), de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% en masse de l'élément Fe est apporté par FeO .

10 Dans un mode de réalisation, à l'étape a'), de préférence plus de 10%, voire plus de 15%, voire plus de 25% en masse de l'élément Fe est apporté par Fe_3O_4 .

A l'étape b'), la charge de départ est fondue jusqu'à l'obtention d'une masse liquide, à une température T_{ml} supérieure à la température de fusion T_f du produit fondu obtenu à l'issue de l'étape e) et la température T_{ml} étant telle que :

15 ○ si l'élément Fe est apporté pour plus de 97% de sa masse par $\text{FePO}_{4,n}\text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, alors T_{ml} est de préférence supérieure à 1260°C, de préférence supérieure à 1280°C, et/ou de préférence inférieure à 1330°C, ou

20 ○ si l'élément Fe est apporté pour plus de 3% de sa masse par Fe_2O_3 , alors T_{ml} est supérieure à 1400°C, et/ou inférieure à 1500°C, ou

○ si l'élément Fe est apporté pour plus de 5% de sa masse par Fe_3O_4 , alors T_{ml} est supérieure à 1400°C, et/ou inférieure à 1500°C, ou

○ si l'élément Fe est apporté pour plus de 97% de sa masse par FeO , alors T_{ml} peut être inférieure à 1050°C, ou

25 ○ si l'élément Fe est apporté pour plus de 97% de sa masse par un mélange de FeO et de $\text{FePO}_{4,n}\text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, ledit mélange comportant plus de 3% et moins de 97% de $\text{FePO}_{4,n}\text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, alors T_{ml} est supérieure à 1260°C, de préférence supérieure à 1280°C, et/ou de préférence inférieure à 1330°C.

30 Les inventeurs ont constaté que, de façon surprenante, il est possible, dans les conditions décrites ci-dessus, d'obtenir en fin d'étape c'), des produits fondu斯 présentant un taux de phase $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{Fe}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{PO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z$ supérieur à 99,3%, sans avoir recours à un traitement thermique tel que celui de l'étape e) du premier procédé selon l'invention.

Il est néanmoins possible de réaliser une étape de traitement thermique, telle que définie à l'étape e) du premier procédé selon l'invention après l'étape d') du deuxième procédé selon l'invention.

Comme pour l'étape b), on peut par exemple utiliser un four à arc de type Héroult 5 comportant deux électrodes et dont la cuve a un diamètre d'environ 0,8 m et pouvant contenir environ 180 kg de liquide en fusion. Mais tous les fours connus sont envisageables, comme un four à induction, un four à plasma ou d'autres types de four Héroult, pourvu qu'ils permettent de faire fondre complètement la charge de départ.

On peut également réaliser une fusion en creuset dans un four de traitement thermique, 10 de préférence dans un four électrique, de préférence dans un environnement neutre ou réducteur.

De préférence, on utilise un four à arc ou un four à induction.

Une énergie comprise entre 400 et 1200 kWh/T est bien adaptée, notamment pour un produit de LiFePO₄ fondu.

15 Sans que ce soit systématique, il est possible d'augmenter la qualité du brassage par barbotage d'un gaz neutre comme mentionné dans FR 1 208 577. La qualité de brassage du liquide en fusion peut en particulier être améliorée par barbotage d'azote. Le débit et/ou la température dudit gaz sont adaptés de manière à ce que la température de la masse liquide ne soit sensiblement pas affectée par cet ajout de gaz.

20 Les inventeurs ont constaté que de façon surprenante, dans un deuxième procédé selon l'invention, l'environnement lors de l'étape de fusion b') a peu d'influence sur le produit fondu obtenu en fin d'étape c'). La conduite du procédé en est avantageusement simplifiée, l'étape de fusion b') pouvant être réalisée dans un environnement neutre ou oxydant, de préférence sous air.

25 A la fin de l'étape b'), la charge de départ est sous la forme d'une masse liquide, qui peut éventuellement contenir quelques particules solides, mais en une quantité insuffisante pour qu'elles puissent structurer ladite masse. Par définition, pour conserver sa forme, une masse liquide doit être contenue dans un récipient.

Toutes les caractéristiques décrites précédemment pour l'étape c) du premier procédé 30 selon l'invention sont également applicables pour l'**étape c'**).

Toutes les caractéristiques décrites précédemment pour l'étape d) du premier procédé selon l'invention sont également applicables pour l'**étape d'**).

Les produits fondus selon l'invention peuvent avantageusement présenter des dimensions variées, le procédé de fabrication ne se limitant pas à l'obtention de poudres submicroniques. Il est donc parfaitement adapté à une fabrication industrielle.

Il peuvent être revêtus d'une couche de carbone ou d'une couche d'un précurseur de carbone.

Dans un mode de réalisation préféré, ils ne sont pas revêtus d'une couche de carbone. Avantageusement, le spectre des utilisations possibles en est élargi.

Le taux de phase LAGJXODE, et plus généralement le taux de cristallisation, sont de préférence les plus élevés possible. Ces taux peuvent en particulier être augmentés par réduction de la vitesse de refroidissement lors de la solidification.

En outre, une poudre selon l'invention peut avantageusement être utilisée pour fabriquer une cathode pour batteries lithium-ion. A cet effet, la poudre selon l'invention peut être mélangée, dans un solvant, à des liants et une poudre de noir de carbone. Le mélange obtenu est déposé à la surface du collecteur de courant, généralement en aluminium, par exemple par raclage à la lame (ou « doctor blade » en anglais) ou par un procédé rouleau à rouleau (ou « roll to roll » en anglais), afin de former la cathode. La cathode est ensuite séchée et/ou laminée à chaud pour évaporer le solvant, obtenir une bonne adhésion sur le collecteur de courant et un bon contact entre les grains de la couche de cathode.

La figure 1 représente une partie d'une batterie 2, constituée d'un séparateur 4, d'une anode 6, d'un collecteur de courant 12 au niveau de l'anode, d'une cathode 8 et d'un collecteur de courant 10 au niveau de la cathode, tous ces organes baignant dans un électrolyte.

Une batterie est classiquement composée de plusieurs parties telles que décrites ci-dessus.

25 Exemples

Les exemples suivants sont fournis à des fins illustratives et ne limitent pas l'invention.

Les produits fondus ont été fabriqués de la manière suivante.

Les matières premières de départ suivantes ont d'abord été mélangées intimement dans un mélangeur :

- 30 - une poudre de carbonate de lithium Li_2CO_3 , dont la pureté est supérieure à 99 % en masse et dont la taille médiane est inférieure à 420 μm ;
- une poudre de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dont la pureté est supérieure à 99 % en masse et dont la taille médiane est d'environ 50 nm.

Pour les exemples 1 à 3, la charge de départ, d'une masse de 4kg, a été versée dans un four de fusion à arc de type Héroult. Elle a ensuite été fondu suivant une fusion avec une tension de 120 Volts, une puissance instantanée de 48 kW, et une énergie appliquée sensiblement égale à 800 kWh/T, afin de fondre toute la charge de départ de façon 5 complète et homogène. La fusion s'est effectuée sous air.

Pour le produit selon l'exemple 1, hors invention, après fusion de la charge de départ, la masse de liquide en fusion était à une température T_{ml} mesurée à 1200°C. A l'étape c), la masse liquide a ensuite été coulée de manière à former un filet.

Un soufflage d'air sec comprimé, à température ambiante et à une pression de 8 bar, a 10 brisé le filet et dispersé en gouttelettes le liquide en fusion.

Le soufflage a refroidi ces gouttelettes et les a figées sous la forme de particules fondues.

Selon les conditions de soufflage, les particules fondues peuvent être sphériques ou non, creuses ou pleines. Elles présentent une taille comprise entre 0,005 mm et 5 mm.

Pour le produit selon l'exemple 2, fabriqué selon le deuxième procédé selon l'invention, à 15 l'étape b'), après fusion de la charge de départ, la température T_{ml} du liquide en fusion mesurée était égale à 1300°C. La masse liquide a ensuite été coulée sous air, dans des moules en fonte tels que définis dans US 3,993,119 et tels que l'épaisseur de la pièce coulée était égale à 5 mm.

Pour l'exemple 3, fabriqué suivant le premier procédé selon l'invention, les étapes a) à c) 20 sont identiques à celles réalisées pour le produit selon l'exemple 1 hors invention. A l'étape d), 100 g du produit fondu selon l'exemple 1 ont été broyés dans un vibro-broyeur à disques RS100 commercialisé par la société Retsch, de manière à obtenir une poudre présentant une taille médiane égale à 11 µm. A l'étape e), cette poudre a été disposée dans une boîte en alumine. Ladite boîte a été placée dans un four électrique Nabertherm 25 HT 16/17, et reliée à un système de circulation d'un gaz 96 vol% N₂ - 4 vol%H₂, permettant de créer un environnement réducteur dans ladite boîte lors du traitement thermique. La poudre a été chauffée dans cet environnement réducteur pendant 5 heures à 700°C, la vitesse de montée en température étant de 100°C/h et la vitesse de descente en température étant de 100°C/h. Après refroidissement, une poudre de produit selon 30 l'exemple 3 a été récupérée dans la boîte.

Les analyses chimiques et de détermination de phase ont été réalisées sur des échantillons qui présentaient, après broyage, une taille médiane inférieure à 40 µm.

L'analyse chimique a été effectuée par fluorescence X et par « Inductively Coupled Plasma » ou « ICP » pour le lithium et les impuretés.

La détermination du taux de phase LAGJXODE a été effectuée à partir des diagrammes de diffraction X, acquis avec un diffractomètre D5000 de la société BRUKER pourvu d'un tube DX en cuivre.

A l'aide du logiciel EVA (commercialisé par la société BRUKER) et après avoir effectué une soustraction du fond continu (background 0,8), il est possible de mesurer l'aire $A_{LAGJXODE}$ (sans traitement de déconvolution) du pic principal ou multiplet principal de diffraction du LAGJXODE et, pour chacune des phases secondaires, l'aire A_{ps} (sans traitement de déconvolution) du pic de plus forte intensité non superposé ou du multiplet de plus forte intensité non superposé. On peut alors calculer l'aire totale $A_{phases secondaires}$ par la somme des aires A_{ps} . Le taux de phase LAGJXODE est alors calculé suivant la formule (1).

Ainsi, si la phase LAGJXODE est la seule phase en présence dans le diagramme de diffraction X, le taux de phase LAGJXODE est égal à 100 %.

Les tableaux 1 et 2 résument les résultats obtenus :

Exemples	charge de départ			Température de la masse liquide à l'étape b) ou b'), T_{ml} (°C)
1(*)	Li ₂ CO ₃ : 0,64 kg	FePO ₄ ·2H ₂ O : 3,36 kg		1200
2	Li ₂ CO ₃ : 0,64 kg	FePO ₄ ·2H ₂ O : 3,36 kg		1300

(*) : hors invention

Tableau 1

20

Ex.	Analyse chimique (pourcentages massiques) (L'oxygène constitue le complément à 100%)							Phase LiAGJXODE	Taux de phase LiAGJXODE
	Li	Fe	P	Mn	Al	Zr	Autres		
1(*)	4,63	32	19,1	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	Li _{1,08} Fe _{0,93} PO ₄	95,6%
2	4,44	31,8	18,9	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	Li _{1,05} Fe _{0,93} PO ₄	> 99,9%
3	4,63	32	19,1	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	Li _{1,08} Fe _{0,93} PO ₄	> 99,9%

(*) : hors invention

Tableau 2

Ces exemples permettent de mettre en évidence l'efficacité des procédés selon l'invention.

Une comparaison des résultats des fusions des exemples 1 et 2 montre qu'un produit fondu présentant un taux de phase $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$ supérieur à 99,3%

- 5 n'est pas obtenu si l'élément Fe est apporté par $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec une température de la masse liquide, T_m , égale à 1200°C, et sans étape e) de traitement thermique. Au contraire, le produit de l'exemple 2, réalisé suivant le deuxième procédé selon l'invention, avec l'élément Fe apporté pour sensiblement 100% de sa masse par $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à l'étape a') et avec une température de la masse liquide T_m égale à 1300°C à l'étape b'),
10 présente un taux de phase $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$ supérieur à 99,9%.

Une comparaison des produits des exemples 1 et 3 montre qu'un produit présentant un taux de phase $\text{Li}_{1,08}\text{Fe}_{0,93}\text{PO}_4$ supérieur à 99,9% peut être obtenu par le premier procédé selon l'invention comportant une étape de traitement thermique e).

- 15 Comme cela apparaît clairement à présent, le procédé selon l'invention permet de fabriquer de manière simple et économique, en quantités industrielles, des produits fondu斯 dont la partie cristallisée comporte plus de 99,3% de phase LAGJXODE.

Les dimensions de ces produits peuvent être réduites, par exemple par broyage sous forme de poudres si leur utilisation l'exige. Ces produits peuvent également être obtenus directement sous la forme de particules.

- 20 Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits fournis à titre d'exemples illustratifs et non limitatifs.

En particulier, les produits selon l'invention ne se limitent pas à des formes ou à des dimensions particulières.

REVENDICATIONS

1. Produit fondu dont la partie cristallisée est constituée, pour plus de 99,3% en masse, d'une même phase cristallisée de formule $(\text{Li}_{1-a}\text{A}_a)_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{J}_b)_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{D}_d]_z\text{E}_e$, ou « phase LAGJXODE », dans laquelle :
 - Li est l'élément lithium,
 - A est un substituant du lithium choisi parmi les éléments Na, K, H et leurs mélanges, a étant inférieur ou égal à 0,2,
 - G est choisi parmi les éléments Fe, Mn, Ni, Co, V et leurs mélanges,
 - J est un substituant de G choisi parmi Nb, Y, Mg, B, Ti, Cu, Cr et leurs mélanges, b étant inférieur ou égal à 0,5,
 - XO₄ est un oxoanion dans lequel O désigne l'élément oxygène et X est choisi parmi les éléments P, S, V, Si, Nb, Mo et leurs mélanges,
 - D est choisi parmi les anions F⁻, OH⁻, Cl⁻ et leurs mélanges, d étant inférieur ou égal à 0,35,
 - E étant choisi parmi l'élément F, l'élément Cl, l'élément O, le groupement OH, et leurs mélanges,
 - $0 \leq e \leq 2$,
 - $-0,2 \leq x \leq 2$,
 - $0,9 \leq y \leq 2$,
 - $1 \leq z \leq 3$.
2. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel a < 0,15.
3. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel a < 0,1.
4. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel a = 0.
- 25 5. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel G est choisi parmi Fe, Co, Mn, V et leurs mélanges.
6. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel G est choisi parmi Fe, Co, Mn et leurs mélanges.
7. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel G est Fe.
- 30 8. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel b < 0,40.
9. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel b < 0,15.

10. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élément substituant J est choisi parmi Nb, Y, Mg, B, Ti et leurs mélanges.
11. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel X est choisi parmi P, S, Si et leurs mélanges.
- 5 12. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel X est l'élément P.
13. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel $d < 0,30$.
14. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel $d < 0,10$.
15. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel $d = 0$.
- 10 16. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel D est F⁻.
17. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel E est l'élément F.
- 15 18. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel $x \geq -0,1$ et/ou $x \leq 1,3$.
19. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel $x \geq -0,05$ et/ou $x \leq 1,2$.
20. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel $x \geq 0$ et/ou $x \leq 1$.
21. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel $y = 2$.
- 20 22. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel $y \leq 1,5$.
23. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel $y \geq 1$.
24. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel $y = 1$.
- 25 25. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel $e = 2$.
26. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, dans lequel $e \leq 1,5$.
27. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel $e \leq 1$.
28. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel $e = 1$.
29. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, 26 et 27, dans lequel $e = 0$.

30. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la partie cristallisée est constituée, pour plus de 99,7% en masse, de ladite phase LAGJXODE.
31. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel la partie cristallisée est constituée, pour plus de 99,9% en masse, de ladite phase LAGJXODE.
5
32. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite phase LAGJXODE est choisie dans le groupe formé par LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiMnPO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, LiVPO_4F , LiCoPO_4 , $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$, LiFePO_4F , LiVPO_4O , LiFeSO_4F , $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$, et LiVPO_4 .
- 10 33. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité massique de phase amorphe est inférieure à 80%, sur la base de la masse du produit fondu.
34. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel la quantité massique de phase amorphe est inférieure à 50%, sur la base de la masse du produit fondu.
- 15 35. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel la quantité massique de phase amorphe est inférieure à 30%, sur la base de la masse du produit fondu.
36. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel la quantité massique de phase amorphe est inférieure à 10%, sur la base de la masse du produit fondu.
37. Produit fondu selon la revendication précédente, dans lequel la quantité massique de phase amorphe est inférieure à 5%, sur la base de la masse du produit fondu.
20
38. Poudre d'un produit selon l'une quelconque des revendications précédentes.
39. Poudre selon la revendication précédente, dans laquelle plus de 50% en nombre, des particules ne sont pas recouvertes, même partiellement, de carbone.
40. Poudre selon la revendication précédente, dans laquelle plus de 95%, en nombre des particules ne sont pas recouvertes, même partiellement, de carbone.
25
41. Procédé de fabrication d'un produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 37 précédentes, comportant les étapes suivantes :
 - a) mélange de matières premières de manière à former une charge de départ,
 - b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une masse liquide à une température T_{ml} supérieure à la température de fusion T_f du produit fondu
30

obtenu à l'issue de l'étape e) (qui peut être supérieure à la température strictement nécessaire à la fusion de la charge de départ),

- 5 c) refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite masse liquide, de manière à obtenir un produit fondu,
- d) optionnellement, concassage et/ou broyage et/ou sélection granulométrique dudit produit fondu,
- e) traitement thermique du produit fondu à une température de palier inférieure à la température de fusion T_f dudit produit fondu et comprise entre $T_f - 800^\circ\text{C}$, ou 500°C si $T_f - 800^\circ\text{C}$ est inférieur à 500°C , et $T_f - 50^\circ\text{C}$, pendant un temps de maintien en palier supérieur à 90 minutes, et dans un environnement réducteur,
- f) optionnellement, concassage et/ou broyage et/ou sélection granulométrique dudit produit fondu,

les matières premières à l'étape a) et, optionnellement l'environnement gazeux à l'étape b), étant déterminés de manière que ledit produit fondu soit conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 37.

42. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape b), la température de la masse liquide T_{ml} est inférieure à $T_f + 300^\circ\text{C}$.

43. Procédé selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel, à l'étape b), la température de la masse liquide T_{ml} est inférieure à $T_f + 150^\circ\text{C}$.

44. Procédé selon l'une quelconque des trois revendications immédiatement précédentes, dans lequel, à l'étape b), la fusion se déroule dans un environnement neutre ou contenant de l'oxygène.

25 45. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape b), la fusion se déroule sous air.

46. Procédé selon l'une quelconque des cinq revendications immédiatement précédentes, dans lequel à l'étape e), la température du traitement thermique est supérieure à $T_f - 700^\circ\text{C}$ et/ou inférieure à $T_f - 50^\circ\text{C}$.

30 47. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape e), la température du traitement thermique est supérieure à $T_f - 600^\circ\text{C}$ et/ou inférieure à $T_f - 80^\circ\text{C}$.

48. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape e), la température du traitement thermique est supérieure à $T_f - 530^\circ\text{C}$ et/ou inférieure à $T_f - 130^\circ\text{C}$.
49. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape e), la température du traitement thermique est supérieure à $T_f - 480^\circ\text{C}$ et/ou inférieure à $T_f - 180^\circ\text{C}$.
- 5 50. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape e), la température du traitement thermique est supérieure à $T_f - 430^\circ\text{C}$ et/ou inférieure à $T_f - 230^\circ\text{C}$.
51. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape e), la température du traitement thermique est supérieure à $T_f - 380^\circ\text{C}$.
52. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape e), la température
10 du traitement thermique est supérieure à $T_f - 330^\circ\text{C}$.
53. Procédé selon l'une quelconque des douze revendications immédiatement précédentes, dans lequel à l'étape e), le temps de maintien en palier est supérieur à 2 heures et/ou inférieur à 24 heures.
54. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape e), le temps de
15 maintien en palier est inférieur à 10 heures.
55. Procédé de fabrication d'un produit selon la revendication 29, dans lequel G est Fe, X est P, ledit procédé comportant les étapes suivantes :
- a') mélange de matières premières de manière à former une charge de départ,
- b') fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une masse liquide à une
20 température T_{ml} supérieure à la température de fusion T_f du produit fondu obtenu à l'issue de l'étape c'), la température T_{ml} étant telle que :
- si l'élément Fe est apporté pour plus de 97% de sa masse par $\text{FePO}_4, n \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, alors T_{ml} est supérieure à 1250°C , et de préférence inférieure à 1350°C , ou
 - si l'élément Fe est apporté pour plus de 3% de sa masse par Fe_2O_3 , alors T_{ml} est supérieure à 1350°C , et de préférence inférieure à 1550°C , ou
 - si l'élément Fe est apporté pour plus de 5% de sa masse par Fe_3O_4 , alors T_{ml} est supérieure à 1350°C , et de préférence inférieure à 1550°C , ou
 - si l'élément Fe est apporté pour plus de 3% et plus de 97% de sa masse
25 par FeO , alors T_{ml} est de préférence inférieure à 1100°C ,
 - si l'élément Fe est apporté pour plus de 97% de sa masse par un mélange de FeO et de $\text{FePO}_4, n \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, ledit mélange comportant moins
- 30

de 97% de $\text{FePO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, alors T_{ml} est supérieure à 1250°C, et de préférence inférieure à 1350°C,

c') refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite masse liquide, de manière à obtenir un produit fondu selon la revendication 29,

5 d') optionnellement, broyage et/ou sélection granulométrique dudit produit fondu de manière à obtenir une poudre dudit produit fondu.

56. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel, à l'étape b'),

- l'élément Fe est apporté pour plus de 99% de sa masse par $\text{FePO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, ou
- 10 l'élément Fe est apporté pour plus de 5% de sa masse par Fe_2O_3 , ou
- l'élément Fe est apporté pour plus de 10% de sa masse par Fe_3O_4 , ou
- l'élément Fe est apporté pour plus de 99% de sa masse par FeO .

57. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel, à l'étape b'),

- l'élément Fe est apporté pour sensiblement 100% de sa masse par $\text{FePO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, ou
- l'élément Fe est apporté pour plus de 15% de sa masse par Fe_2O_3 , ou
- l'élément Fe est apporté pour plus de 25% de sa masse par Fe_3O_4 , ou
- l'élément Fe est apporté pour sensiblement 100% de sa masse par FeO .

58. Procédé selon l'une quelconque des trois revendications immédiatement 20 précédentes, dans lequel à l'étape b'),

- si l'élément Fe est apporté pour plus de 97% de sa masse par $\text{FePO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, alors T_{ml} est supérieure à 1260°C, et/ou de préférence inférieure à 1330°C, ou
- si l'élément Fe est apporté pour plus de 3% de sa masse par Fe_2O_3 , alors 25 T_{ml} est supérieure à 1400°C, et/ou inférieure à 1500°C, ou
- si l'élément Fe est apporté pour plus de 5% de sa masse par Fe_3O_4 , alors T_{ml} est supérieure à 1400°C, et/ou inférieure à 1500°C, ou
- si l'élément Fe est apporté pour plus de 97% de sa masse par FeO , alors 30 T_{ml} est de préférence inférieure à 1050°C, ou
- si l'élément Fe est apporté pour plus de 97% de sa masse par un mélange de FeO et de $\text{FePO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, ledit mélange comportant plus de 3% et moins de 97% de $\text{FePO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, alors T_{ml} est supérieure à 1260°C, et de préférence inférieure à 1330°C.

59. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape b'),

- si l'élément Fe est apporté pour plus de 97% de sa masse par $\text{FePO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, alors T_{ml} est supérieure à 1280°C , ou
- si l'élément Fe est apporté pour plus de 97% de sa masse par un mélange de FeO et de $\text{FePO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, ledit mélange comportant plus de 3% et moins de 97% de $\text{FePO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq n \leq 6$, alors T_{ml} est supérieure à 1280°C .

60. Procédé selon l'une quelconque des six revendications immédiatement précédentes, dans lequel, à l'étape b'), la fusion se déroule dans un environnement neutre ou contenant de l'oxygène.

61. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape b'), la fusion se déroule sous air.

62. Produit susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 41 à 61.

15 63. Cathode pour batteries lithium-ion comportant un produit fondu selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, ou une poudre selon quelconque des revendications 38 et 40, ou d'un produit fondu obtenu ou pouvant être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 41 à 61.

64. Batterie comportant une cathode selon la revendication précédente.

1/1

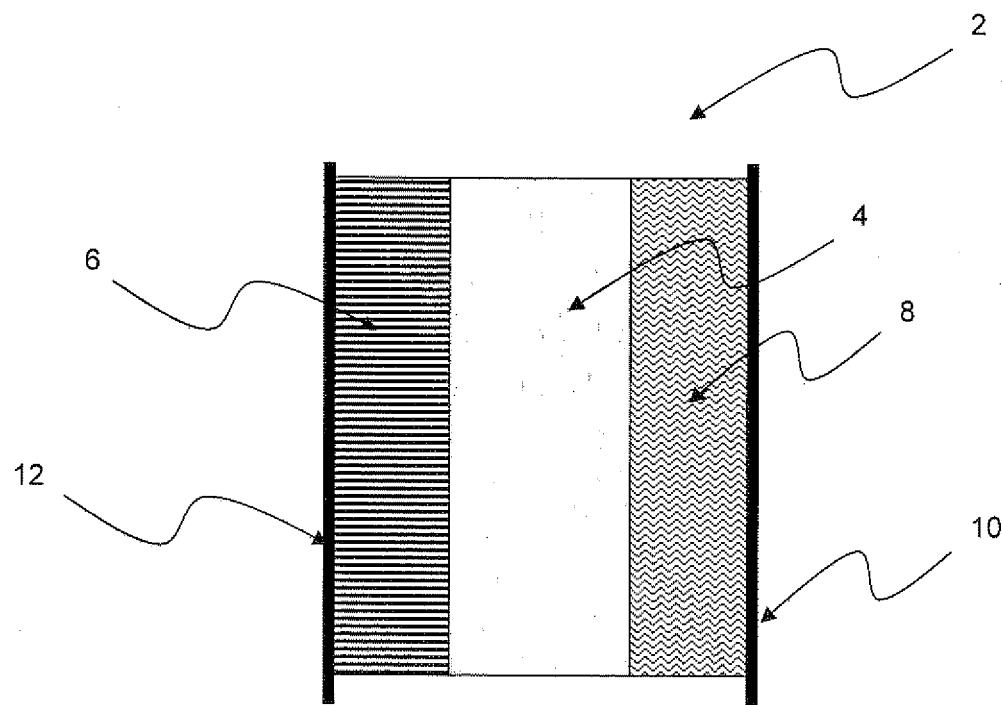


Fig. 1

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement
nationalFA 753832
FR 1156634

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	NAGAMINE K ET AL: "Lithium ion conductive glass-ceramics with Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ and YAG laser-induced local crystallization in lithium iron phosphate glasses", SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM; NL, NL, vol. 179, no. 13-14, 15 juin 2008 (2008-06-15), pages 508-515, XP022648625, ISSN: 0167-2738, DOI: 10.1016/J.SSI.2008.03.028 [extrait le 2008-05-02] * abrégé * * alinéas [Experimental], [03.1], [03.2] * * figures 1,4 *	1-64	C01D15/02 H01M4/131
X	EP 2 295 385 A1 (NAT UNIVERSITY CORP NAGAOKA UNIVERSITY [JP]; NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 16 mars 2011 (2011-03-16) * abrégé * * alinéas [0007], [0017], [0018], [0026], [0027], [0029], [0032], [0044] - [0050] * * revendications 1-10 *	1-54, 62-64	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	WO 03/036742 A2 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; ELECTRICITE DE FRANCE [FR]; JOUANNEAU SEV) 1 mai 2003 (2003-05-01) * abrégé * * page 2, ligne 20-24 * * pages 11,12; exemples 1,2 * * revendication 1 *	1-64	C03C C03B H01M C01B
2	Date d'achèvement de la recherche 20 mars 2012	Examinateur Mertins, Frédéric	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
nationalFA 753832
FR 1156634

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	EP 2 270 904 A2 (HITACHI POWDERED METALS [JP]; HITACHI LTD [JP]) 5 janvier 2011 (2011-01-05) * abrégé * * alinéas [0067], [0069], [0083] * * tableaux 2,4 *	1-54, 62-64			
X	WO 2011/049034 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO [JP]; NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN [JP]; NA) 28 avril 2011 (2011-04-28) * abrégé * * exemples 1,2 *	1-54, 62-64			
X	WO 2010/114104 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]; BEPPU YOSHIHISA [JP]) 7 octobre 2010 (2010-10-07) * abrégé *	1-54, 62-64			
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)		
2					
EPO FORM 1503 12.99 (F04C14)	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur			
	20 mars 2012	Mertins, Frédéric			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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					

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande
FA 753832
FR 1156634

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-28, 30-54(complètement); 29, 62-64(en partie)

procédé de fabrication d'un produit selon l'une quelconque des revendications 1-37

2. revendications: 55-61(complètement); 29, 62-64(en partie)

procédé de fabrication d'un produit selon la revendication 29

Toutes les inventions ont cependant été recherchées.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1156634 FA 753832**

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 **20-03-2012**

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
EP 2295385	A1	16-03-2011	CN 102026928 A EP 2295385 A1 JP 2009298687 A US 2011133118 A1 WO 2009139415 A1	20-04-2011 16-03-2011 24-12-2009 09-06-2011 19-11-2009
W0 03036742	A2	01-05-2003	AT 520163 T AU 2002350827 A1 CA 2464740 A1 CN 1575527 A EP 1438761 A2 ES 2373484 T3 FR 2831715 A1 JP 4549060 B2 JP 2005506272 A US 2005026041 A1 WO 03036742 A2 ZA 200403051 A	15-08-2011 06-05-2003 01-05-2003 02-02-2005 21-07-2004 06-02-2012 02-05-2003 22-09-2010 03-03-2005 03-02-2005 01-05-2003 24-05-2005
EP 2270904	A2	05-01-2011	CN 101958157 A EP 2270904 A2 JP 2011014373 A KR 20110002815 A TW 201121125 A US 2011001094 A1	26-01-2011 05-01-2011 20-01-2011 10-01-2011 16-06-2011 06-01-2011
WO 2011049034	A1	28-04-2011	AUCUN	
WO 2010114104	A1	07-10-2010	CN 102378738 A TW 201100320 A US 2012007021 A1 WO 2010114104 A1	14-03-2012 01-01-2011 12-01-2012 07-10-2010