

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 septembre 2016 (01.09.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/135287 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/58 (2006.01) *C01G 3/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/054080

(22) Date de dépôt international :
26 février 2016 (26.02.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1551657 26 février 2015 (26.02.2015) FR

(71) Déposant : RENAULT S.A.S [FR/FR]; 13-15 Quai Alphonse Le Gallo, 92100 Boulogne Billancourt (FR).

(72) Inventeurs : TRAN-VAN, Pierre; 43, avenue Marceau, 92400 Courbevoie (FR). VAN STAEN, Guillaume; 36, rue Madame, 75006 Paris (FR). BARBOUX, Philippe; 1, villa Pierre Loti, 94240 L'Hay Les Roses (FR). GIAUME, Domitille; 9, rue Auguste Lançon, 75013 Paris (FR). WALLEZ, Gilles; 58bis, boulevard Galliéni, 92130 Issy Les Moulineaux (FR).

(74) Mandataire : CREST, Véronique; Casalonga & Associés, 8 Avenue Percier, 75008 Paris (FR).

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

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

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : ACTIVE ELECTRODE MATERIAL COMPRISING COPPER

(54) Titre : MATÉRIAU ACTIF D'ÉLECTRODE COMPRENANT DU CUIVRE

(57) Abstract : The invention relates to an active electrode material of formula (I): $\text{Li}_{4-n}\text{C}_{10}\text{O}_2\text{F}_n(\text{SO}_4)_4$ (I), in which: $- 0 \leq n \leq 2$. The invention also relates to a method for preparing the material described above.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un matériau actif d'électrode de formule (I) : $\text{Li}_{4-n}\text{C}_{10}\text{O}_2\text{F}_n(\text{SO}_4)_4$ (I), dans laquelle : $- 0 \leq n \leq 2$. L'invention porte également sur un procédé de préparation du matériau tel que décrit ci-dessus.



WO 2016/135287 A1

Matériau actif d'électrode comprenant du cuivre

5 L'invention concerne le domaine général des batteries rechargeables lithium-ion (Li-ion).

L'invention concerne plus précisément les matériaux actifs d'électrode pour batteries Li-ion à très haut potentiel, typiquement supérieur à 4,5V.

10 L'invention concerne également un procédé de fabrication du matériau actif d'électrode.

De manière classique, les batteries Li-ion comprennent une ou plusieurs électrodes positives, une ou plusieurs électrodes négatives, un électrolyte et un séparateur.

15 Les batteries Li-ion sont de plus en plus utilisées comme source d'énergie autonome, en particulier dans les applications liées à la mobilité électrique. Cette tendance s'explique notamment par des densités d'énergie massique et volumique nettement supérieures à celles des accumulateurs classiques nickel cadmium (Ni-Cd) et nickel-hydrure métallique (Ni-MH), une absence d'effet mémoire, une auto-décharge faible par rapport à d'autres accumulateurs et également par
20 une baisse des coûts au kilowatt-heure liée à cette technologie.

Les batteries Li-ion comprennent des matériaux actifs d'électrode permettant l'insertion et la désinsertion des ions lithium
25 lors des processus de charge et de décharge. Ces insertions et désinsertions doivent être réversibles pour que l'accumulateur puisse stocker de l'énergie sur plusieurs cycles.

Les batteries Li-ion commercialisées aujourd'hui comprennent des matériaux actifs pour électrode positive qui sont généralement des
30 oxydes de métaux de transition, comme par exemple LiMn_2O_4 (LMO), ou des oxydes lamellaires, comme par exemple LiCoO_2 (LCO), ou encore une combinaison des deux matériaux, comme par exemple $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC).

Cependant, les dispositifs actuels ont une énergie limitée par le potentiel des matériaux actifs, typiquement de l'ordre de 4V vs Li/Li⁺. L'augmentation de l'autonomie des véhicules électriques nécessite une augmentation de la tension de l'électrode positive, c'est-à-dire au-delà de 4,5V vs Li/Li⁺.

Dans ce contexte, le brevet US 2006/0091363 décrit des matériaux actifs d'électrode de formule A_aM_bX_cO_(3c+1), dans laquelle :

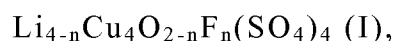
- A est un métal alcalin choisi parmi Li, Na et K ;
- $0 \leq a \leq 6$;
- M est un élément actif d'oxydoréduction ;
- $1 \leq b \leq 4$;
- X est choisi parmi P, As, Sb, Si, Ge, V, S ; et
- $2 \leq c \leq 5$.

Les matériaux décrits dans ce brevet permettent d'améliorer la capacité de charge et les propriétés de durabilité mais les résultats ne sont pas suffisants, notamment pour une application automobile.

Il serait donc avantageux de fournir un matériau actif d'électrode capable d'insérer et de désinsérer du lithium à des potentiels supérieurs à 4V, voire 4,5V, vs Li/Li⁺.

La demanderesse a découvert qu'un matériau actif d'électrode comprenant du cuivre et du lithium permettait l'insertion et la désinsertion des ions lithium lors des processus de charge et de décharge à des potentiels très élevés, typiquement supérieurs à 4,5V.

L'invention a donc pour objet un matériau actif d'électrode de formule (I) :



dans laquelle :

- $0 \leq n \leq 2$.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation du matériau selon l'invention.

L'invention a également pour objet une électrode comprenant le matériau selon l'invention.

Un autre objet de l'invention est une cellule de batterie Li-ion, comportant l'électrode comprenant le matériau selon l'invention.

L'invention concerne également une batterie Li-ion comprenant une ou plusieurs cellules comportant l'électrode comprenant le matériau selon l'invention.

5 D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement à l'examen de la description détaillée et des dessins annexés sur lesquels :

10 - la figure 1 est un graphe représentant l'intensité du courant rapportée à la masse de matériau actif d'une cellule de batterie Li-ion comprenant une électrode positive, une électrode négative, un séparateur et un électrolyte, en fonction de la tension appliquée.

15 - la figure 2 est un graphe représentant l'intensité du courant rapportée à la masse de matériau actif d'une cellule de batterie Li-ion comprenant une électrode positive, une électrode négative, un séparateur et un électrolyte, en fonction de la tension appliquée.

20 - la figure 3 un graphe représentant et comparant l'intensité du courant rapportée à la masse de matériau actif de deux cellules de batterie Li-ion comprenant une électrode positive, une électrode négative, un séparateur et un électrolyte, en fonction de la tension appliquée.

25 - la figure 4 un graphe représentant et comparant l'intensité du courant rapportée à la masse de matériau actif de deux cellules de batterie Li-ion comprenant une électrode positive, une électrode négative, un séparateur et un électrolyte, en fonction de la tension appliquée.

Il est précisé que l'expression « de... à... » utilisée dans la présente description de l'invention doit s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.

30 Le matériau actif d'électrode selon l'invention répond à la formule (I) telle que mentionnée ci-dessus.

De manière préférée, n est égal à 0. Ainsi, le matériau actif d'électrode répond à la formule $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$.

Avantageusement, n est égal à 0,2. Ainsi le matériau actif d'électrode répond à la formule $\text{Li}_{3,8}\text{Cu}_4\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,2}(\text{SO}_4)_4$.

De manière préférée, ledit matériau se présente sous la forme d'une poudre comprenant des grains ayant une taille inférieure à 50 μm , de préférence inférieure à 20 μm .

L'invention a également pour objet un procédé de préparation du matériau selon l'invention comprenant les étapes suivantes :

(a) mélange d'un ou plusieurs sels de cuivre avec un ou plusieurs sels de lithium et un ou plusieurs composés solides comprenant du cuivre choisis parmi l'oxyde de cuivre, le fluorure de cuivre et leur mélange, puis

(b) au moins une étape de chauffage du mélange obtenu, éventuellement suivi d'au moins une étape de rebroyage, puis

(c) récupération dudit matériau.

Avantageusement, ledit sel de lithium est le sulfate de lithium.

De manière préférée, ledit sel de cuivre est choisi parmi le sulfate de cuivre, le nitrate de cuivre et leur mélange.

La présente invention concerne également un procédé de préparation du matériau selon l'invention comprenant les étapes suivantes :

(a1) dissolution d'un ou plusieurs sels de cuivre avec un ou plusieurs sels de lithium en présence d'au moins un composé organique polymérisable ;

(b1) polymérisation dudit ou desdits composés organiques ;

(c1) séchage du mélange obtenu, éventuellement suivi d'au moins une étape de rebroyage ;

(d1) traitement thermique du mélange obtenu afin d'obtenir des particules de taille submicronique ;

(e1) récupération dudit matériau.

Avantageusement, ledit sel de lithium est le sulfate de lithium.

De manière préférée, ledit sel de cuivre est choisi parmi le sulfate de cuivre, le nitrate de cuivre et leur mélange.

De préférence, ledit ou lesdits composés organiques polymérisables sont choisis parmi le mélange comprenant l'acide

citrique et l'éthylène glycol et le mélange comprenant l'acétylacétone et l'hexaméthylènetétramine et leur mélange.

Lors de l'étape (d1), le traitement thermique du mélange obtenu permet à la fois la décomposition du polymère organique obtenu et la cristallisation du matériau selon l'invention.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le traitement thermique est réalisé à une température de 350°C pendant 24 heures à l'air.

De manière préférée, la décomposition du polymère organique est stoppée afin de mélanger des composés carbonés conducteurs au matériau actif selon l'invention et d'améliorer la conductivité électrique des électrodes obtenues.

La présente invention porte également sur l'utilisation du matériau actif d'électrode selon l'invention pour la préparation d'une électrode.

Un autre objet de l'invention est une électrode comprenant le matériau actif selon l'invention.

De manière préférée, l'électrode est une électrode positive d'un accumulateur électrochimique au lithium.

Avantageusement, l'électrode comprenant le matériau actif selon l'invention comprend en outre des fibres de carbone. De préférence, ce sont des fibres de carbone à croissance en phase vapeur (VGCF pour « Vapor Grown Carbon Fibers ») commercialisées par la société Showa Denko. D'autres types de fibres de carbone appropriés peuvent être des nanotubes de carbone, des nanotubes dopés (éventuellement au graphite), des nanofibres de carbone, des nanofibres dopées (éventuellement au graphite), des nanotubes de carbone monofeuillets ou des nanotubes de carbone multifeuillets. En particulier, l'électrode comprend avantageusement un additif carbone SuperC65® commercialisé par Timcal.

La présente invention concerne également une cellule de batterie Li-ion comprenant une électrode positive telle que définie précédemment, comprenant le matériau actif selon l'invention, une électrode négative, un séparateur et un électrolyte.

De préférence, la cellule de batterie comprend un séparateur localisé entre les électrodes et jouant le rôle d'isolant électrique. Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme séparateurs. Les séparateurs sont généralement composés de polymères poreux, de
5 préférence de polyéthylène et/ou de polypropylène. Ils peuvent également être en microfibres de verre.

Avantageusement, le séparateur utilisé est un séparateur en microfibres de verre CAT No. 1823-070® commercialisé par Whatman.

Préférentiellement, ledit électrolyte est liquide.

10 Cet électrolyte comprend généralement un ou plusieurs sels de lithium et un ou plusieurs solvants.

Le ou les sels de lithium comprennent généralement des anions inertes. Des sels de lithium appropriés peuvent être choisis parmi le bis[(trifluorométhyl)sulfonyl]imide de lithium ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), le
15 trifluorométhane sulfonate de lithium (LiCF_3SO_3), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le difluoro(oxalato) borate de lithium (LiDFOB), le bis(perfluoroéthylsulfonyl)imide de lithium ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$), LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiI , LiCH_3SO_3 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiR}_\text{F}\text{SOSR}_\text{F}$, $\text{LiN}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2)_3$, R_F étant un
20 groupement choisi parmi un atome de fluor et un groupement perfluoroalkyle comportant entre un et huit atomes de carbone.

Le ou les sels de lithium sont, de préférence, dissous dans un ou plusieurs solvants choisis parmi les solvants polaires aprotiques, par exemple, le carbonate d'éthylène (noté « EC »), le carbonate de
25 propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle (noté « DEC ») et le carbonate de méthyle et d'éthyle.

Avantageusement, l'électrolyte comprend un mélange équivolumique de carbonate d'éthylène et de carbonate de diéthyle avec le sel de lithium LiPF_6 à 1M.

30 La présente invention a également pour objet une batterie Li-ion comprenant au moins une cellule telle que décrite ci-dessus.

La présente invention est illustrée de manière non-limitative par les exemples suivants.

EXEMPLES

- 5 Quatre matériaux actifs d'électrode selon l'invention ont été préparés. Ils sont respectivement nommés matériau A, B, C et D et présentés dans le tableau 1 ci-dessous.

Matériau	Formule	Procédé de fabrication
A	$\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	voie Cu-solide
B	$\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	voie nitrate
C	$\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	voie Cu-polymère
D	$\text{Li}_{3,8}\text{Cu}_4\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,2}(\text{SO}_4)_4$	voie nitrate

10

Tableau 1Matériau A

Le matériau A est le matériau $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ qui a été préparé selon le protocole dit « voie Cu-solide » tel que décrit ci-dessous.

- 15 1,099 g de Li_2SO_4 , 0,795 g de CuO et 1,596 g de CuSO_4 anhydre sont placés dans un mortier en agate et mélangés à la main pendant cinq minutes. Le produit est placé dans un creuset en alumine frittée. L'ensemble est chauffé dans un four tubulaire sous air à la température de 550°C pendant 24 heures. La vitesse de montée en température est de 1°C/min. Le composé est ensuite refroidi à la
- 20 vitesse de 10°C/min. Il est rebroyé puis remis au four pendant 24 heures. Le matériau obtenu se présente sous la forme d'une poudre verte.

Matériau B

- 25 Le matériau B est le matériau $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ qui a été préparé selon le protocole dit « voie nitrate » tel que décrit ci-dessous.

1,0994 g de Li_2SO_4 , 2,3259 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ et 1,5961 g de CuSO_4 sont placés dans un mortier en agate et mélangés à la main pendant cinq minutes. Le produit est placé dans un creuset en alumine frittée. L'ensemble est chauffé dans un four à moufle sous air à la

température de 520°C pendant 12 heures. La vitesse de montée en température est de 10°C/min. Le composé est ensuite refroidi à la vitesse de 20°C/min. Le matériau obtenu se présente sous la forme d'un composé pulvérulent qui est homogénéisé par broyage.

5 Matériau C

Le matériau C est le matériau $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ qui a été préparé selon le protocole dit « voie Cu-polymère » tel que décrit ci-dessous.

10 Dans un bécher de 250 mL, avec chauffage et agitation magnétique, on dissout dans 30 mL d'eau distillée 2,326 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, puis 2,496 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et 1,099 g de Li_2SO_4 . 1,537 g d'acide citrique (AC) et 0,496 g d'éthylène glycol (EG) sont ensuite ajoutés. Une polymérisation se produit entre l'acide citrique et l'éthylène glycol. Après une heure à 150°C, une résine vert foncé est obtenue. Le bécher est placé une nuit à l'étuve à 150°C, où une mousse
15 vert brun se forme suite à l'intumescence du polymère et à l'évaporation de l'eau. La mousse est récupérée et broyée, puis mise à recuire à 350°C pendant 24 heures à l'air. Le matériau obtenu se présente sous la forme d'une poudre noire.

20 Ce protocole permet un mélange à une échelle plus microscopique des éléments ainsi qu'une meilleure réactivité. Le matériau peut être obtenu à plus basse température (pendant 24 heures à 350 °C) sous forme de grains de plus petite taille par rapport à la taille des grains obtenus via les deux autres protocoles. En effet, une étude des grains par microscopie à balayage permet d'observer une
25 taille de grains submicronique, c'est-à-dire que la taille des grains est inférieure à 1 µm.

30 Par ailleurs, la température de chauffage est diminuée, ladite température étant de l'ordre de 350-400°C pendant quelques heures au lieu de 550°C pendant plusieurs fois 24 heures. Enfin, l'introduction simultanée d'un précurseur organique dans la synthèse permet en une seule étape de traitement thermique d'obtenir des poudres de forte surface spécifique constituées de particules de petite taille et cristallisées.

Matériau D

Le matériau D est le matériau $\text{Li}_{3,8}\text{Cu}_4\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,2}(\text{SO}_4)_4$ qui a été préparé selon le protocole tel que décrit ci-dessous.

2,089 g de Li_2SO_4 , 4,187 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, 3,458 g de CuSO_4 et 0,102 g de CuF_2 sont placés dans un mortier en agate et
5 mélangés à la main pendant cinq minutes. Le produit est placé dans un creuset en alumine frittée. L'ensemble est chauffé dans un four tubulaire sous argon à la température de 520°C pendant deux fois 24 heures. La vitesse de montée en température est de 10°C/min. Le composé est ensuite refroidi à la vitesse de 20°C/min. Le matériau
10 obtenu se présente sous la forme d'une poudre verte.

A partir de ces quatre matériaux, quatre électrodes positives ont été préparées, respectivement nommées électrode A1, B1, C1 et D1. Quatre cellules électrochimiques ont été ensuite préparées
15 comprenant respectivement les quatre électrodes A1, B1, C1 et D1. Les cellules sont nommées cellule A2, B2, C2 et D2.

L'assemblage des cellules électrochimiques est réalisé en boîte à gants à l'aide d'un dispositif constitué d'un raccord Swagelok® de 12 mm de diamètre. Une feuille isolante de polymère (feuille de
20 mylar) est enroulée sur les parois de la cellule pour éviter les contacts électriques entre les différentes électrodes.

Exemple 1 : cellule A2 comprenant le matériau A

25 1. Préparation de la cellule A2

1.1 Préparation de l'électrode positive comprenant le matériau A

L'électrode positive est fabriquée en mélangeant 50% en poids de matériau A et 50% en poids d'un additif carbone SuperC65®, le mélange étant ensuite broyé à la main dans un mortier en agate
30 pendant 10 minutes.

Une masse de 40 mg du matériau obtenu, sous la forme d'une poudre, est ensuite étalée sur un piston en acier inoxydable placé dans la cellule électrochimique.

1.2. Séparateur

Deux couches de séparateur en microfibres de verre CAT No. 1823-070® sont utilisées afin d'éviter tout court-circuit entre l'électrode positive et l'électrode négative durant les cycles de charge et de décharge. Ces séparateurs sont découpés selon un diamètre de 12 mm et une épaisseur de 1 mm et sont déposés sur la poudre constituant l'électrode positive.

1.3 Préparation des électrodes négatives

Des pastilles de 12 mm de diamètre sont découpées dans une feuille de lithium métal. La pastille obtenue est alors collée par pression sur un collecteur de courant en acier inoxydable. Ce collecteur est ensuite déposé sur la membrane séparatrice dans la cellule.

1.4 Electrolyte

L'électrolyte utilisé comprend une solution composée d'1M de LiPF_6 dissous dans un mélange équimolaire de carbonate d'éthylène et de carbonate de diéthyle. 30 gouttes d'électrolyte sont versées dans la cellule électrochimique. Un second piston est enfoncé dans la cellule pour assurer l'étanchéité et permettre un contact électrique avec l'électrode négative.

2. Test électrochimique

Une voltampérométrie cyclique est réalisée à la vitesse de 0,1 mV/s en faisant varier la tension de 3,4 V (état de charge initial) jusqu'à une valeur de 5 V pour le cycle de charge. Le cycle de décharge est réalisé à la vitesse de 0,1 mV/s de 5 à 4 V.

Les cycles de charge et de décharge suivants sont réalisés à des tensions comprises entre 4 et 5 V.

3. Evaluation et résultat de la cellule A2

La figure 1 est un graphe représentant l'intensité du courant rapportée à la masse de matériau actif de la cellule A2 (courbe A) en fonction de la tension appliquée.

La figure 1 montre que le pic de courant en oxydation, correspondant à la désinsertion du lithium, est mesuré à un potentiel de 4,85 V tandis que le pic de courant en réduction, correspondant à l'insertion du lithium, est mesuré à un potentiel de 4,55 V. Ce résultat démontre que le matériau A peut s'appliquer pour une batterie à très haut potentiel.

Il est à noter que le 1^{er} cycle est différent des autres cycles et correspond à un conditionnement de la cellule. En revanche, aucune évolution de la position des pics pour les cycles 2 à 10 n'est observée, ce qui indique une bonne réversibilité des réactions électrochimiques.

Exemple 2 : cellule B2 comprenant le matériau B

1. Préparation de la cellule B2

La cellule B2 a été préparée à partir du matériau B selon le procédé décrit au point 1 de l'exemple 1.

2. Test électrochimique

Le même test électrochimique que celui réalisé pour la cellule A2, tel que décrit à l'exemple 1, est conduit pour la cellule B2.

3. Evaluation et résultat de la cellule B2

La figure 2 est un graphe représentant l'intensité du courant rapportée à la masse de matériau actif de la cellule B2 (courbe B) en fonction de la tension appliquée.

La figure 2 montre que le pic de courant en oxydation, correspondant à la désinsertion du lithium, est mesuré à un potentiel de 4,9 V tandis que le pic de courant en réduction, correspondant à

l'insertion du lithium, est mesuré à un potentiel de 4,55 V. Ce résultat démontre que le matériau B peut s'appliquer pour une batterie à très haut potentiel.

Il est à noter que le 1^{er} cycle est différent des autres cycles et correspond à un conditionnement de la cellule. En revanche, les pics de courant correspondant aux cycles suivants (cycles 2 à 10) sont quasiment similaires, ce qui indique une bonne réversibilité des réactions électrochimiques.

Exemple 3 : cellule C2 comprenant le matériau C

1. Préparation de la cellule C2

La cellule C2 a été préparée à partir du matériau C selon le procédé décrit au point 1 de l'exemple 1.

2. Test électrochimique

Le même test électrochimique que celui réalisé pour la cellule A2, tel que décrit à l'exemple 1, est conduit pour la cellule C2.

3. Evaluation et résultat de la cellule C2

La figure 3 est un graphe représentant et comparant l'intensité du courant rapportée à la masse de matériau actif de la cellule C2 (courbe C) avec celle de la cellule B2 (courbe B), en fonction de la tension appliquée, lors du cycle 2.

La figure 3 montre que le pic de courant en oxydation, correspondant à la désinsertion du lithium, est mesuré à un potentiel de 4,9 V tandis que le pic de courant en réduction, correspondant à l'insertion du lithium, est mesuré à un potentiel de 4,55 V. Ce résultat démontre que le matériau C peut s'appliquer pour une batterie à très haut potentiel.

En outre, il est à noter que l'intensité du pic de courant correspondant à la cellule C2 est plus élevée que celle du pic de courant correspondant à la cellule B2.

Cette différence est expliquée par le fait que le matériau C contient des grains de plus petite taille que ceux contenus dans le matériau B. De fait, la cinétique de réaction est améliorée grâce à la plus petite taille des grains du matériau C2.

5

Exemple 4 : cellule D2 comprenant le matériau D

1. Préparation de la cellule D2

La cellule D2 a été préparée à partir du matériau D selon le procédé décrit au point 1 de l'exemple 1.

10

2. Test électrochimique

Le même test électrochimique que celui réalisé pour la cellule A2, tel que décrit à l'exemple 1, est conduit pour la cellule D2.

15

3. Evaluation et résultat de la cellule D2

La figure 4 est un graphe représentant et comparant l'intensité du courant rapportée à la masse de matériau actif de la cellule D2 (courbe D) avec celle de la cellule C2 (courbe C), en fonction de la tension appliquée, lors du cycle 2.

20

La figure 4 montre que le pic de courant en oxydation, correspondant à la désinsertion du lithium, est mesuré à un potentiel de 4,85 V tandis que le pic de courant en réduction, correspondant à l'insertion du lithium, est mesuré à un potentiel de 4,58 V. Ce résultat démontre que le matériau D peut s'appliquer pour une batterie à très haut potentiel.

25

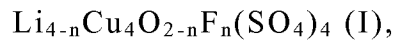
En outre, il est à noter que l'intensité du pic de courant correspondant à la cellule D2 est plus élevée que celle du pic de courant correspondant à la cellule C2.

30

Cette différence est expliquée par le fait que le matériau D présente une structure lacunaire en lithium en raison du fait que n est égal à 0,2. De fait, la diffusion des ions lithium est améliorée.

REVENDICATIONS

1. Matériau actif d'électrode de formule (I) :



dans laquelle :

5 - $0 \leq n \leq 2$.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que n est égal à 0.

3. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que n est égal à 0,2.

10 4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit matériau se présente sous la forme d'une poudre comprenant des grains ayant une taille inférieure à 50 μm , de préférence inférieure à 20 μm .

15 5. Procédé de préparation d'un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :

20 (a) mélange d'un ou plusieurs sels de cuivre avec un ou plusieurs sels de lithium et un ou plusieurs composés solides comprenant du cuivre choisis parmi l'oxyde de cuivre, le fluorure de cuivre et leur mélange, puis

 (b) au moins une étape de chauffage du mélange obtenu, éventuellement suivi d'au moins une étape de rebroyage, puis

 (c) récupération dudit matériau.

25 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit sel de lithium est le sulfate de lithium.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 6, caractérisé en ce que ledit sel de cuivre est choisi parmi le sulfate de cuivre, le nitrate de cuivre et leur mélange.

30 8. Procédé de préparation d'un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant les étapes suivantes :

 (a1) dissolution d'un ou plusieurs sels de cuivre avec un ou plusieurs sels de lithium en présence d'au moins un composé organique polymérisable ;

- (b1) polymérisation dudit ou desdits composés organiques ;
(c1) séchage du mélange obtenu, éventuellement suivi d'au moins une étape de rebroyage ;
(d1) traitement thermique du mélange obtenu afin d'obtenir des particules de taille submicronique ;
(e1) récupération dudit matériau.
- 5
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit ou lesdits composés organiques polymérisables sont choisis parmi le mélange comprenant l'acide citrique et l'éthylène glycol et le mélange
- 10
- comprenant l'acétylacétone et l'hexaméthylènetétramine et leur mélange.
10. Utilisation d'un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour la préparation d'une électrode.
11. Electrode comprenant un matériau tel que défini à l'une
- 15
- quelconque des revendications 1 à 4.
12. Electrode selon la revendication 11, caractérisée en ce que ladite électrode est une électrode positive d'un accumulateur électrochimique au lithium.
13. Cellule de batterie lithium-ion comprenant une électrode
- 20
- positive telle que définie à la revendication 12, une électrode négative, un séparateur et un électrolyte.
14. Batterie lithium-ion, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une cellule telle que définie à la revendication 13.

1/2

FIG. 1

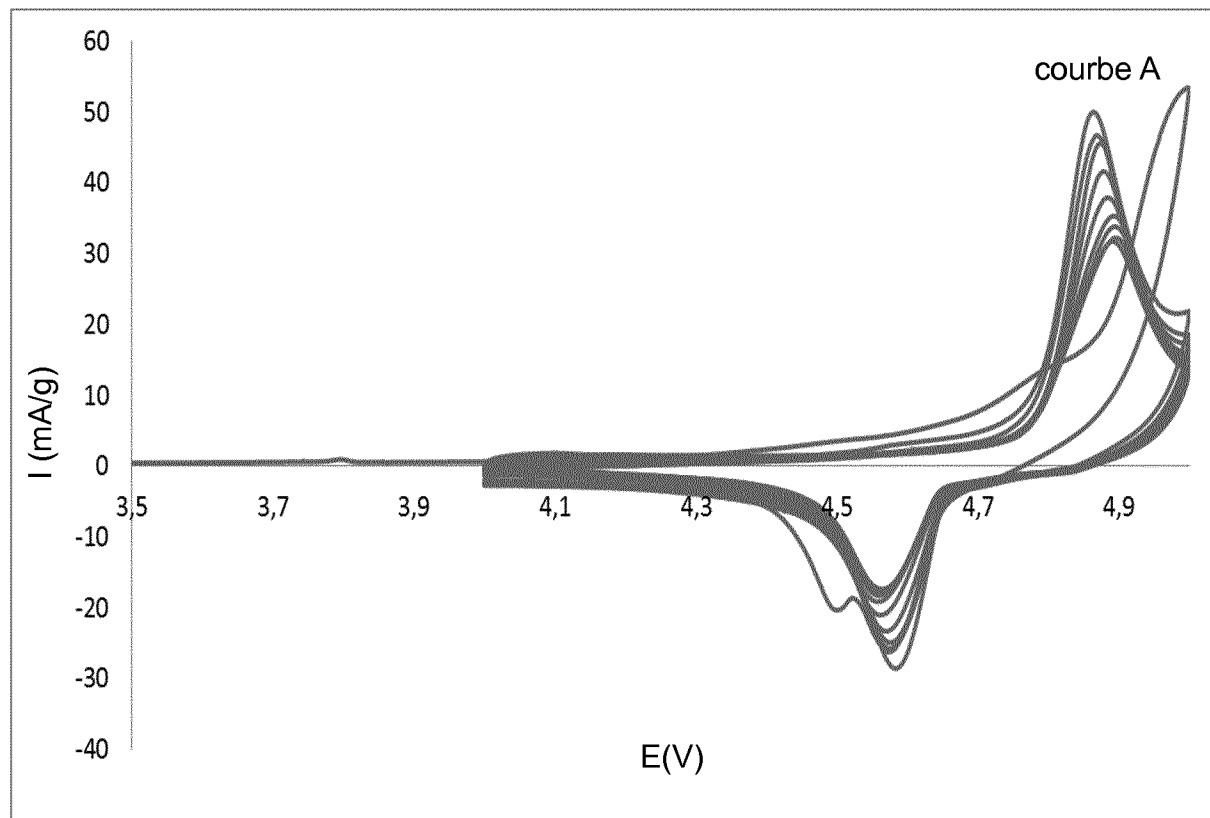
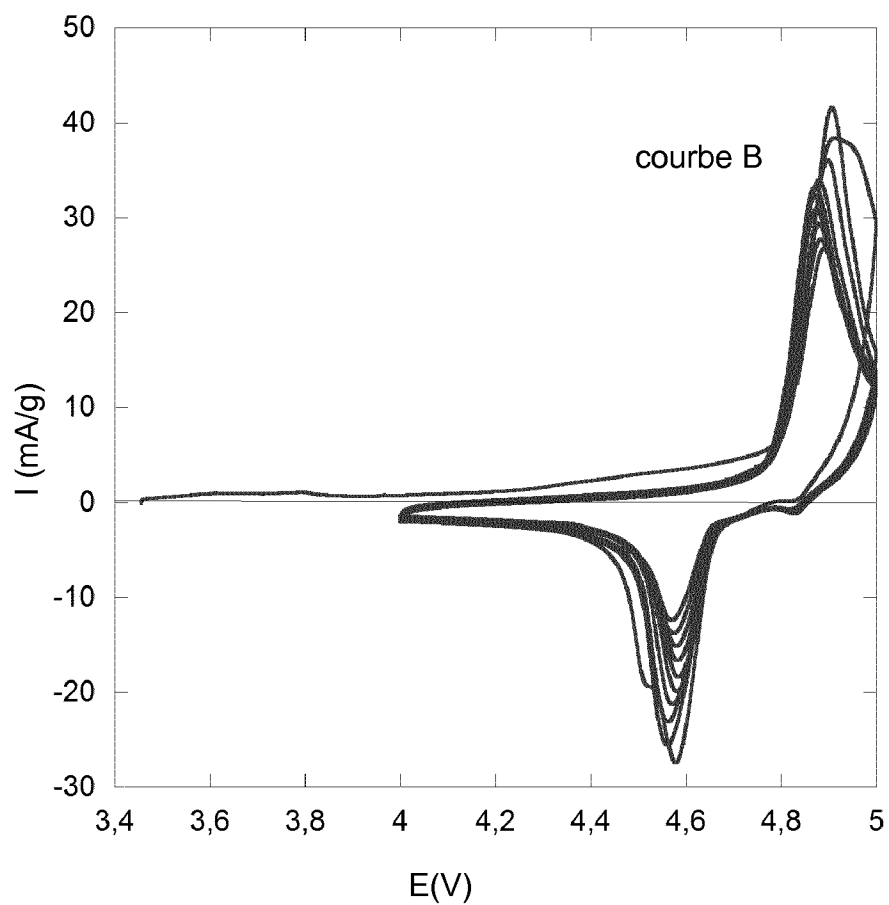


FIG. 2



2/2

FIG. 3

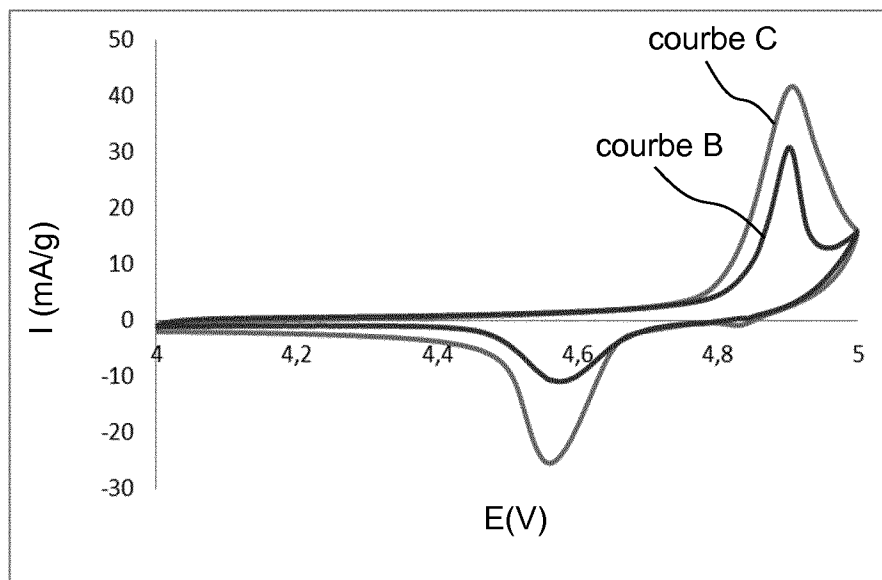
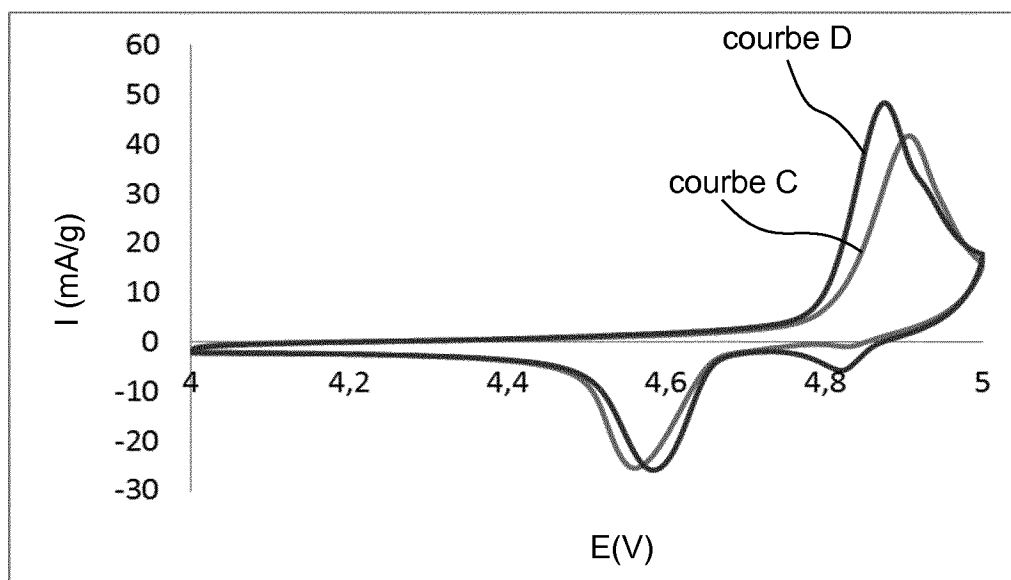


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/054080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M4/58 C01G3/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102 332 580 A (CHINESE ACAD PHYSICS INST) 25 January 2012 (2012-01-25) page 1 examples 1-67	1-14
A	----- ATI M ET AL: "Synthesis and electrochemical properties of pure LiFeSO ₄ in the structure", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 13, no. 11, 12 August 2011 (2011-08-12), pages 1280-1283, XP028320525, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2011.08.023 [retrieved on 2011-08-22] the whole document ----- -/-	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2016

Date of mailing of the international search report

11/05/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Langouët, Sylvain

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/054080

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	S.-L Yang ET AL: "Triethylene Glycol Assisted Synthesis of Pure Tavorite LiFeSO₄F Cathode Material for Li-Ion Battery", Journal of the Electrochemical Society, 12 March 2013 (2013-03-12), pages A3072-A3076, XP055226335, DOI: 10.1149/2.010305jes Retrieved from the Internet: URL:http://www.researchgate.net/profile/Zhongguang_Lu/publication/273935850_Triethylene_Glycol_Assisted_Synthesis_of_Pure_Tavorite_LiFeSO4F_Cathode_Material_for_Li-Ion_Battery/links/555999f008ae6943a876c79a.pdf?inViewer=true&pdfJsDownload=true&disableCoverPage=true&origin=publication_detail [retrieved on 2015-11-06] page A3072, page A3073 -----	1-14
A	FR 2 068 146 A5 (ACCUMULATEURS FIXES) 20 August 1971 (1971-08-20) page 1, line 15 - page 2, line 12 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/054080

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 102332580	A	25-01-2012	CN 102332580 A	25-01-2012
			WO 2012122686 A1	20-09-2012

FR 2068146	A5	20-08-1971	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/054080

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01M4/58 C01G3/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01M C01G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CN 102 332 580 A (CHINESE ACAD PHYSICS INST) 25 janvier 2012 (2012-01-25) page 1 exemples 1-67	1-14
A	ATI M ET AL: "Synthesis and electrochemical properties of pure LiFeSO ₄ in the structure", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 13, no. 11, 12 août 2011 (2011-08-12) , pages 1280-1283, XP028320525, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2011.08.023 [extrait le 2011-08-22] le document en entier	1-14
	----- -/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 avril 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/05/2016

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

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

Fonctionnaire autorisé

Langouët, Sylvain

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	S.-L Yang ET AL: "Triethylene Glycol Assisted Synthesis of Pure Tavorite LiFeSO₄F Cathode Material for Li-Ion Battery", Journal of the Electrochemical Society, 12 mars 2013 (2013-03-12), pages A3072-A3076, XP055226335, DOI: 10.1149/2.010305jes Extrait de l'Internet: URL:http://www.researchgate.net/profile/Zhongguang_Lu/publication/273935850_Triethylene_Glycol_Assisted_Synthesis_of_Pure_Tavorite_LiFeSO4F_Cathode_Material_for_Li-Ion_Battery/links/555999f008ae6943a876c79a.pdf?inViewer=true&pdfJsDownload=true&disableCoverPage=true&origin=publication_detail [extrait le 2015-11-06] page A3072, page A3073 -----	1-14
A	FR 2 068 146 A5 (ACCUMULATEURS FIXES) 20 août 1971 (1971-08-20) page 1, ligne 15 - page 2, ligne 12 -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/054080

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 102332580	A	25-01-2012	CN 102332580 A	25-01-2012
			WO 2012122686 A1	20-09-2012

FR 2068146	A5	20-08-1971	AUCUN	
