



- (51) Classification internationale des brevets :
C01G 49/00 (2006.01) *H01M 4/136* (2010.01)
C01G 49/14 (2006.01) *H01M 4/1397* (2010.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/052547
- (22) Date de dépôt international :
24 octobre 2013 (24.10.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1260161 25 octobre 2012 (25.10.2012) FR
- (71) Déposants : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR). UNIVERSITE DE PICARDIE JULES VERNE [FR/FR]; Chemin du Thil, F-80025 Amiens (FR).
- (72) Inventeurs : ATI, Mohamed; Appt 462, 1 rue du Président Kennedy, F-80000 Amiens (FR). CHINMAYEE, Venkata Subban; B306, 115 rue des Teinturiers, F-80080 Amiens (FR). JANOT, Raphaël; 24 rue St Eloi, F-80260 Villers-bocage (FR). TARASCON, Jean-Marie; 11, rue Ronsard, F-91540 Mennecy (FR).
- (74) Mandataires : GOULARD, Sophie et al.; IPSILON BREMA-LOYER, Le Centralis, 63 avenue du Général Leclerc, F-92340 Bourg-la-Reine (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, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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).

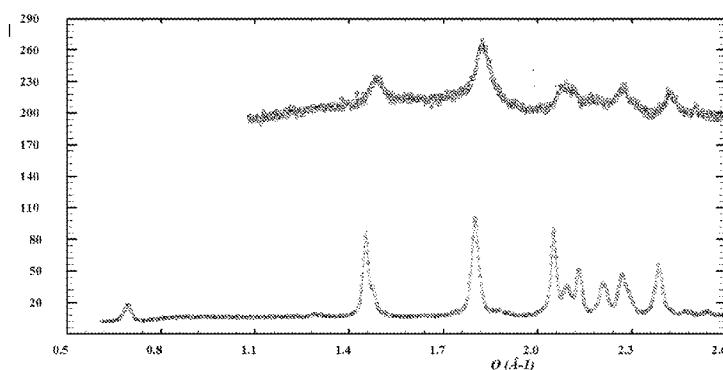
Publiée :

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

(54) Title : IRON AND LITHIUM HYDROXYSULFATE

(54) Titre : HYDROXYSULFATE DE LITHIUM ET DE FER

Fig. 1



(57) Abstract : The invention relates to a material with monoclinic structure, having formula $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{OH}$, in which x is less than or equal to 1, the production method thereof, an electrode comprising such a material as an active electrode material, and an electrochemical cell comprising such an electrode.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau de structure monoclinique, répondant à la formule $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{OH}$ dans laquelle x est inférieur ou égal à 1, son procédé de préparation, une électrode comprenant un tel matériau à titre de matière active d'électrode, et une cellule électrochimique comprenant une telle électrode.



Hydroxysulfate de lithium et de fer

La présente invention a pour objet un hydroxysulfate de lithium et de fer utile comme matière active d'électrode, ainsi qu'un procédé pour sa préparation.

Les batteries au lithium sont devenues des constituants indispensables dans la plupart des dispositifs électroniques et elles sont largement étudiées pour une utilisation dans les véhicules électriques ainsi que dans le domaine du stockage d'énergie.

Les batteries au lithium ont une cathode dans laquelle la matière active est un composé capable d'insérer des ions lithium de manière réversible, un électrolyte comprenant un sel de lithium facilement dissociable, et une anode dont la matière active est une feuille de lithium Li^0 ou d'un alliage de lithium, ou un composé capable d'insérer des ions lithium de manière réversible à un potentiel inférieur à celui de la matière active de la cathode.

Les divers constituants d'une batterie au lithium sont choisis de manière à produire au coût le plus faible possible des batteries qui ont une densité d'énergie élevée et qui fonctionnent avec sécurité.

Dans les batteries les plus couramment utilisées, la matière active de la cathode est $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 ou LiFePO_4 , l'électrolyte est une solution de sel de lithium (par exemple LiPF_6 dans un solvant organique aprotique polaire), et la matière active de l'anode est un matériau d'insertion du lithium (par exemple du graphite). Dans ce type de batterie, dit "batterie aux ions lithium", la densité d'énergie et le coût sont essentiellement liés au choix de la matière active de la cathode.

De nombreux travaux portent sur des matériaux de cathode constitués par des oxydes lamellaires dont la capacité atteint 250 mAh/g pour un potentiel d'oxydo-réduction de l'ordre de 3,8 V. Cependant, le coût de ces matériaux reste élevé du fait qu'ils contiennent Co et /ou Ni.

Les composés à base de fer, en particulier LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, et LiFeBO_3 , sont économiquement intéressants en particulier à cause de l'abondance des sources de Fe. Cependant, ces matériaux génèrent une densité d'énergie plus faible que celles des oxydes lamellaires.

Il a été proposé de remédier à cet inconvénient en utilisant des composés fluorés tels que par exemple LiCoPO_4F qui possède un potentiel rédox de l'ordre de

5,2 V. Toutefois, les électrolytes généralement utilisés ne sont pas stables à un potentiel aussi élevé. D'autres composés fluorés tels que les fluorosulfates de formule $A_y\text{MSO}_4\text{F}$ dans laquelle A est Li, Na ou K, M est un métal 3d et y est entre 0 et 1 ont été étudiés. Ces composés ont un potentiel redox élevé par rapport à Li^0/Li^+ . Par exemple; le composé LiFeSO_4F a un potentiel redox de 3,6 V sous la forme favorisée et un potentiel redox de 3,9 V sous la forme triplite. La forme triplite est la plus intéressante, et elle peut être obtenue par voie solide. Toutefois, ce composé présente l'inconvénient de contenir du fluor.

Un composé non fluoré a été obtenu par réaction de Li_2SO_4 et de FeSO_4 à 300°C sous atmosphère inerte, de préférence sous argon (M. Reynaud, M. Ati, B. C. Melot, M. T. Sougrati, G. Rousse, J.-N. Chotard, J.-M. Tarascon, *Electrochem Comm* 2012, 21, 77-80). Ce composé correspond à la formule $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ et il a un potentiel redox de 3,8 V vs. Li. Cependant, il a une faible capacité spécifique du fait que deux groupes polyanions (SO_4) sont associés à un seul couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

L'utilisation d'un composé LiFeSO_4OH a également été envisagée. Toutefois, la préparation de ce composé s'est révélé impossible dans les conditions normales de température et de pression en utilisant les voies de synthèses usuelles par voie céramique, par voie solvothermale, ou par voie ionothermale.

Le but de la présente invention est de fournir un matériau utilisable comme matière active de cathode dans une batterie au lithium et produisant une densité d'énergie élevée dans de bonnes conditions de sécurité, ledit matériau étant peu coûteux et exempt de fluor.

Le matériau de la présente invention répond à la formule $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{OH}$ dans laquelle x est inférieur ou égal à 1, qui a une structure monoclinique avec les conditions suivantes :

- lorsque $x=1$, les paramètres de maille sont $a = 9.516(2)\text{\AA}$, $b = 5.4951(9)\text{\AA}$, $c = 7.377(1)\text{\AA}$, et $\beta = 109.209(5)^\circ$ (donnant un volume $V = abc \cdot \sin(\beta) = 364,27\text{\AA}^3$), et

- lorsque x diminue, les paramètres de maille diminuent.

Selon l'invention, l'expression « lorsque x diminue, les paramètres de maille diminuent » signifie que lorsque x diminue, les paramètres a, b et c diminuent. En effet, le matériau de la présente invention est lamellaire, c'est-à-dire qu'il a une structure cristallographique pouvant être schématisée par un empilement de

feuillets 2D selon l'axe z, l'axe z étant caractérisé par le paramètre c. On comprend donc que lorsque x diminue, c'est-à-dire lorsque l'on enlève des ions lithium dans ledit matériau, les paramètres de maille a, b et c diminuent.

La figure 1 représente de diagramme de diffraction de RX pour le composé dans lequel x=0,01 (courbe supérieure) et le composé dans lequel x=1 (courbe inférieure). Elle montre que les pics se déplacent vers des valeurs d'angle plus élevées lorsque la teneur en Li diminue, ce qui indique que les paramètres de maille et le volume diminuent, cependant que la symétrie subsiste.

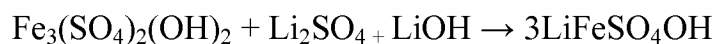
Le matériau de l'invention a un potentiel redox moyen de 3,6 V vs. Li. Ce potentiel rédox, combiné à sa capacité à désinsérer réversiblement 0,9 Li⁺, lui confère une densité d'énergie équivalente à celle du matériau LiFeSO₄F et supérieure à celle du matériau Li₂Fe(SO₄)₂ en raison de la masse molaire de ce dernier bien que son potentiel rédox soit plus élevé.

Le matériau de l'invention est utile comme matière active d'une électrode destinée à former la cathode d'une batterie au lithium.

Le procédé de préparation du matériau Li_xFeSO₄OH de l'invention dans lequel x = 1 consiste à préparer un mélange de poudre de FeSO₄ et de poudre de LiOH, et à soumettre ledit mélange à un broyage, et il est caractérisé en ce que :

- le rapport molaire LiOH/FeSO₄ dans le mélange de poudre est supérieur à 0,5 ;
- le broyage est effectué dans un broyeur à billes sans apport de chaleur et en maintenant le mélange de poudres à une température inférieure à 300 °C.

Lorsque les poudres de FeSO₄ et de LiOH sont soumises au broyage, il se forme d'abord un mélange Li₂SO₄ + Fe₃(SO₄)₂.2OH + LiOH (amorphe), puis le composé à structure monoclinique LiFeSO₄OH de l'invention selon la réaction suivante :



Des traces de FeSO₄ amorphe peuvent être présentes dans le matériau ainsi obtenu.

Le matériau intermédiaire Fe₃(SO₄)₂(OH)₂ peut être isolé comme phase unique en oxydant le mélange Li₂SO₄ + Fe₃(SO₄)₂.2OH + LiOH (amorphe) par NO₂BF₄ qui a l'avantage d'éliminer Li₂SO₄ et H₂O. Le Fe₃(SO₄)₂(OH)₂ est un matériau nouveau, qui est isostructural avec Mg₃(SO₄)₂(OH)₂ et qui possède les

paramètres de maille suivants : $a = 8.074\text{\AA}$, $b = 6.524\text{\AA}$, $c = 6.3027\text{\AA}$, $\beta = 111.533^\circ$, $V = 308.884(0.134)\text{\AA}^3$.

Le maintien des poudres à une température inférieure à 300°C au cours du broyage est destiné à éviter diverses réactions parasites, notamment une réaction
5 d'oxydoréduction interne entre les deux couples $\text{S}^{6+}/\text{S}^{4+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, en particulier lorsque la jarre de broyage contient des traces d'eau.

Le rapport molaire $\text{LiOH}/\text{FeSO}_4$ dans le mélange de poudre soumis au broyage est de préférence de 1 à 1,5.

Dans un mode de réalisation préféré, on utilise un broyeur à billes contenant
10 une masse de billes M_b telle que le rapport $30 \leq M_b/M_p \leq 60$, M_p étant la masse de la poudre à broyer.

De préférence, le volume occupé par le mélange de poudres à broyer est inférieur à 1/3 du volume de la jarre de broyage qui le contient.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre dans un broyeur à billes
15 fonctionnant par un mouvement vibratoire des billes, ou dans un broyeur à billes fonctionnant par un mouvement centrifuge des billes.

Comme exemple de broyeur à billes fonctionnant par un mouvement vibratoire, on peut citer le broyeur Spex P8000 dans lequel une jarre métallique ayant un volume de 25 cm^3 contient les poudres à broyer et les billes de broyage, la
20 jarre étant soumise à un mouvement vibratoire suivant les trois directions de l'espace avec une fréquence de vibration allant jusqu'à 14 Hz.

Comme exemple de broyeur fonctionnant par un mouvement centrifuge des billes, on peut citer le broyeur Retsch PM 100. Ce broyeur fonctionne avec un rapport de vitesses de 1/(-1) et une vitesse allant jusqu'à 650 tours/min. Sous l'effet
25 des forces centrifuges générées par la rotation, les billes se mettent en mouvement et viennent écraser les poudres à broyer contre la paroi intérieure de la jarre (qui a un volume de 50 cm^3). Le broyage est alors essentiellement effectué par pression et frottement. L'association des forces de choc et des forces de frottement ainsi créées garantit un degré de broyage élevé et très efficace des broyeurs planétaires à billes.

30 La durée du broyage dépend de l'énergie développée par le broyeur et de la quantité de poudre à broyer. Afin d'éviter une augmentation de la température au-delà de 300°C , il peut être nécessaire d'effectuer le broyage en plusieurs séquences, séparées par des temps de pause permettant de refroidir la jarre de broyage et les poudres qu'elle contient. Par exemple, dans un broyeur Spex P8000 ou un broyeur

Retsch PM 100, on peut mettre en œuvre une série de séquences "30 minutes de broyage" / 15 minutes de pause". Dans lesdits broyeurs, la durée effective de broyage (hors temps de pause) pour obtenir la phase $(\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2)$ peut varier entre 30 minutes et 3 heures, de préférence entre 1 et 3 heures, et de manière encore
5 plus préférée entre 30 min et 1 heure ; et ensuite, la durée effective de broyage pour obtenir la phase LiFeSO_4OH , peut être d'au moins 2 heures, et de préférence d'au moins 90 min, en employant un rapport masse de billes / masse de poudres ≥ 30 .

Un composé selon l'invention est utile comme matière active de cathode dans une batterie fonctionnant par circulation d'ions lithium entre une anode et une
10 cathode. Une cathode contenant l'hydroxysulfate LiFeSO_4OH comme matière active constitue un autre objet de l'invention, de même qu'une batterie qui la contient.

Une cathode selon l'invention comprend un collecteur de courant portant une couche de matériau de cathode qui contient l'hydroxysulfate de l'invention. Le
15 matériau de cathode peut contenir en outre un polymère liant et/ou un agent de conduction électronique. De préférence, le matériau de cathode contient au moins 80% en poids d'hydroxysulfate.

Lors de la charge de la batterie, la matière active de la cathode libère des ions lithium qui se transfèrent vers l'anode à travers l'électrolyte. Lors de la
20 décharge de la batterie, des ions lithium s'insèrent dans la matière active de la cathode. Les réactions d'insertion/désinsertion ont lieu au potentiel rédox de la matière active de la cathode.

Un matériau $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{OH}$ dans lequel $x < 1$ est obtenu lorsque le matériau LiFeSO_4OH est utilisé comme matière active d'une électrode utilisée comme
25 électrode positive dans une cellule électrochimique fonctionnant comme une batterie au lithium. La teneur en lithium diminue lors de la phase de charge de ladite cellule électrochimique.

Dans une batterie dite "au lithium", l'anode est constituée par une feuille de lithium Li^0 , d'un alliage de lithium ou d'un composé intermétallique de lithium.
30 Dans une batterie dite "aux ions lithium", l'anode comprend un matériau d'anode sur un collecteur de courant, ledit matériau d'anode contenant un composé dans lequel les ions lithium peuvent s'insérer de manière réversible, à un potentiel inférieur au potentiel rédox de la matière active de la cathode, et éventuellement un liant polymère.

L'électrolyte d'une batterie selon l'invention comprend un sel de lithium en solution dans un solvant. Le solvant peut être un solvant liquide aprotique polaire, un polymère solvatant éventuellement plastifié par un solvant liquide ou un liquide ionique, ou un gel constitué par un solvant liquide gélifié par addition d'un polymère solvatant ou non solvatant.

Le sel de lithium peut être choisi parmi ceux qui sont classiquement utilisés dans les batteries au lithium ou aux ions lithium, en particulier les sels ayant un anion ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , et les sels ayant un anion perfluoroalcanesulfonate, bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide, bis(perfluoroalkylsulfonyl)méthane ou tris(perfluoroalkylsulfonyl)méthane.

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

Exemple 1

Préparation de FeSO_4

On a dissous 10 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 50 g d'acide ascorbique dans 50 ml d'eau distillée sous atmosphère d'argon à température ambiante. Ensuite, on a ajouté un volume équivalent d'éthanol anhydre, ce qui a provoqué la formation d'un précipité que l'on a isolé par centrifugation. On a soumis le composé récupéré au même traitement, trois fois. Ensuite, le précipité a été séparé par centrifugation et séché sous vide à 70°C. La poudre verte ainsi obtenue a été chauffée sous flux d'argon à une vitesse de 1°C par minute jusqu'à 290°C, et maintenue à 290°C pendant 5 heures. Ensuite, on l'a laissée refroidir jusqu'à la température ambiante.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre qu'il s'agit de $\alpha\text{-FeSO}_4$ stable à température ambiante.

La poudre de $\alpha\text{-FeSO}_4$ a été conservée sous atmosphère d'argon jusqu'à son utilisation.

Exemple 2

Préparation de LiFeSO_4OH dans un broyeur SPEX

On a utilisé un broyeur SPEX-8000® comprenant un réacteur en acier inoxydable de 25 cm³ contenant 6 billes en acier inoxydable ayant chacune un poids de 7 g et un diamètre de 12 mm.

En opérant sous atmosphère d'argon, on a introduit dans le réacteur 1,2988 g de FeSO_4 obtenu selon l'exemple 1 et 0,2211 g de LiOH (correspondant à un

rapport molaire LiOH/FeSO_4 de 1,08), et on a soumis à un broyage pendant différentes durées.

Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Une caractérisation par DRX (raie $K\alpha$ du cobalt) a été effectuée sur le
5 produit obtenu après 5, 30, et 90 minutes de broyage, respectivement.

Les diagrammes sont représentés sur la figure 2. Les courbes 5, 30 et 90 correspondent au diagramme du produit obtenu respectivement après 5 minutes, 30 minutes et 90 minutes de broyage. L'intensité I (en unités arbitraires) est indiquée en ordonnée, en fonction de longueur d'onde 2θ (en degrés) en abscisse.

10 Après 5 minutes, le matériau contient essentiellement la phase pristine

Après 30 minutes, on note :

- la croissance du pic à $2\theta=26^\circ$ correspondant à Li_2SO_4 ;
- un pic à $2\theta = 30^\circ$ correspondant à la phase $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{OH}$, isostructurale de la phase $\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{OH}$ décrite notamment dans : "Crystal structure of the new
15 natural magnesium sulfate $\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ " Yamnova, N.A.; Pushcharovskii, D.Yu.; Apollonov, V.N., Vestnik Moskovskogo Universiteta, Geologiya (1989) 44, p73-p75.

Après 90 minutes, la courbe DRX est totalement différente des précédentes. L'indexation des pics révèle une structure monoclinique ayant les paramètres de
20 maille $a = 9.516(2)\text{\AA}$, $b = 5.4951(9)\text{\AA}$, $c = 7.377(1)\text{\AA}$, $\beta = 109.209(5)^\circ$ qui n'a jamais été répertoriée dans l'art antérieur.

Caractérisation par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR)

Le produit obtenu après 90 minutes de broyage a également été caractérisé
25 par METHR. Les clichés de diffraction électronique ont permis de déduire le groupe d'espace $P2_1/c$ et, conjointement avec les mesures de diffraction X, de comparer le diagramme simulé avec le diagramme mesuré (Figure 3). Le bon accord indique la robustesse de l'affinement et par conséquent la validité de la structure.

Exemple 3

Préparation de LiFeSO_4OH dans un broyeur SPEX

Le mode opératoire de l'exemple 2 a été reproduit, mais en utilisant différents rapports molaires $\text{LiOH}/\text{FeSO}_4$ à savoir 0,5, 1,08 et 1,2. Les produits
5 obtenus après 90 minutes de broyage ont été caractérisés par DRX. Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 4. Elles montrent que le matériau de l'invention LiFeSO_4OH ne peut être obtenu que pour un rapport molaire $\text{LiOH}/\text{FeSO}_4$ supérieur à 0,5.

Exemple 4

10 Préparation de LiFeSO_4OH dans un broyeur RETSCH

On a utilisé un broyeur RETSCH comprenant un réacteur en acier inoxydable de 50 cm^3 contenant 8 billes de 7 g chacune en acier inoxydable.

En opérant sous atmosphère d'argon, on a introduit dans le réacteur 1,2988 g de FeSO_4 obtenu selon l'exemple 1 et 0,2211 g de LiOH (correspondant à un
15 rapport molaire $\text{LiOH}/\text{FeSO}_4$ de 1,08), et on a soumis à un broyage pendant différentes durées, avec une vitesse de rotation de 600 t/min.

Caractérisation par DRX

Une caractérisation par DRX a été effectuée sur le produit obtenu après différentes durées de broyage.

20 Les diagrammes sont représentés sur la figure 5. L'intensité I (en unités arbitraires) est indiquée en ordonnée, en fonction de longueur d'onde 2θ (en degrés) en abscisse. La figure 5 montre que, au début du broyage, il se forme essentiellement la phase $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ isostructurale à $\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ qui se transforme en phase LiFeSO_4OH après 2 heures. Le processus est par conséquent
25 plus lent lorsqu'un broyeur RETSCH est utilisé au lieu d'un broyeur Spex 8000.

Exemple 5

Caractérisation électrochimique

On a assemblé une cellule électrochimique, sous atmosphère d'argon, à partir d'un disque de lithium métal formant l'anode, un film de fibre de verre borosilicate
30 (Whatman GF/D) imprégné par une solution 1 M de LiPF_6 dans un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle (DMC) (rapport massique 1/1) formant l'électrolyte, et d'une cathode comprenant le matériau de l'exemple 1. La cathode a été élaborée à partir de 8 g d'un mélange contenant 80% en poids de

poudre de LiFeSO_4OH obtenue selon l'exemple 2 et 20% de poudre de carbone, le mélange étant agité pendant 15 minutes dans un broyeur Spex-8000 sous atmosphère d'argon.

La cellule électrochimique ainsi obtenue a été soumise à un cyclage en mode galvanostatique à 20°C en utilisant un système VMP (Biologic S.A., Claix, France). Le cyclage a été effectuée entre 4,2 et 2,5 V vs. Li^+/Li^0 , avec échange de 1 ion Li^+ par période de 10 heures. Les courbes de cyclage sont représentées sur la figure 6. Le potentiel U (en Volts) est donné en fonction du taux x d'ions lithium dans le matériau de cathode. La figure 6 montre que, durant la 1^{ère} charge jusqu'à 4,2 V vs. Li^+/Li^0 , la structure du composé LiFeSO_4OH a perdu 0,75 ion Li^+ . La décharge provoque la réinsertion d'environ 0,6 ion Li^+ dans la structure du composé LiFeSO_4OH , de sorte que la capacité réversible est de 110 mAh/g, représentant 75% de la capacité théorique qui est de 152,4 mAh/g.

Exemple 6

15 Caractérisation de $\text{Li}_{0,1}\text{FeSO}_4\text{OH}$

La cellule électrochimique telle qu'obtenue dans l'exemple 5 a été soumise à un cyclage en mode galvanostatique à 20°C en utilisant un potentiostat vendu sous la dénomination commerciale VMP par la société Bio-Logic S.A. (Claix, France). Le cyclage a été effectué à 4,5 V vs. Li^+/Li^0 , avec un régime de courant de C/30. La solution résultante a été lavée avec du DMC et séchée pour obtenir le composé $\text{Li}_{0,1}\text{FeSO}_4\text{OH}$. Les clichés de diffraction électronique du composé obtenu $\text{Li}_{0,1}\text{FeSO}_4\text{OH}$ ont permis de déduire le groupe d'espace $P2_1/c$ et la courbe DRX a révélé une structure monoclinique ayant les paramètres de maille suivants : $a = 9.481(3)\text{\AA}$, $b = 5.296(2)\text{\AA}$, $c = 7.207(2)\text{\AA}$, $\beta = 110.55(3)^\circ$ et $V = 338.9(2)\text{\AA}^3$.

REVENDICATIONS

1. Matériau répondant à la formule $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{OH}$ dans laquelle x est inférieur ou égal à 1, qui a une structure monoclinique avec les conditions suivantes :

- lorsque $x=1$, les paramètres de maille sont $a = 9.516(2)\text{\AA}$,
5 $b = 5.4951(9)\text{\AA}$, $c = 7.377(1)\text{\AA}$, et $\beta = 109.209(5)^\circ$, et
- lorsque x diminue, les paramètres de maille diminuent.

2. Procédé de préparation du matériau $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{OH}$ selon la revendication 1 dans lequel $x = 1$, consistant à préparer un mélange de poudre de FeSO_4 et de poudre de LiOH , et à soumettre ledit mélange à un broyage, caractérisé
10 en ce que :

- le rapport molaire $\text{LiOH}/\text{FeSO}_4$ dans le mélange de poudre est supérieur à 0,5 ;
- le broyage est effectué dans un broyeur à billes sans apport de chaleur et en maintenant le mélange de poudres à une température inférieure à 300°C .

15 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport molaire $\text{LiOH}/\text{FeSO}_4$ est de 1 à 1,5.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise un broyeur à billes contenant une masse de billes M_b telle que le rapport $30 \leq M_b/M_p \leq 60$, M_p étant la masse de la poudre à broyer.

20 5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le volume occupé par le mélange de poudres à broyer est inférieur à $1/3$ du volume de la jarre de broyage qui le contient.

6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans un broyeur à billes fonctionnant par un mouvement vibratoire des
25 billes, ou dans un broyeur à billes fonctionnant par un mouvement centrifuge des billes.

7. Electrode comprenant un collecteur de courant portant une couche de matériau d'électrode, caractérisé en ce que le matériau d'électrode contient le matériau $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{OH}$ de la revendication 1.

8. Electrode selon la revendication 7, caractérisé en ce que la teneur en $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{OH}$ dans le matériau d'électrode est supérieur ou égal à 80% en poids.

9. Electrode selon la revendication 7, caractérisé en ce que le matériau d'électrode contient en outre un polymère liant et/ou un agent de conduction
5 électronique.

10. Cellule électrochimique comprenant une cathode et une anode séparées par un électrolyte et fonctionnant comme une batterie au lithium, caractérisée en ce que la cathode est une électrode selon la revendication 7.

11. Cellule électrochimique selon la revendication 10, caractérisée en ce
10 que l'anode est constituée par :

- une feuille de lithium Li^0 , d'un alliage de lithium ou d'un composé intermétallique de lithium,

ou par

- un matériau d'anode sur un collecteur de courant, ledit matériau d'anode
15 contenant un composé dans lequel les ions lithium peuvent s'insérer de manière réversible, à un potentiel inférieur au potentiel rédox de la matière active de la cathode, et éventuellement un liant polymère.

12. Cellule électrochimique selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'électrolyte comprend un sel de lithium en solution dans un solvant, ledit
20 solvant étant choisi parmi :

- les solvants liquides aprotiques polaires,
- les polymères solvatants éventuellement plastifiés par un solvant liquide ou un liquide ionique,
- les gels constitués par un solvant liquide gélifié par addition d'un polymère
25 solvant ou non solvant.

13. Cellule électrochimique selon la revendication 10, caractérisée en ce que le sel de lithium est choisi parmi les sels ayant un anion ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , et les sels ayant un anion perfluoroalcanesulfonate, bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide, bis(perfluoroalkylsulfonyl)méthane ou tris(perfluoroalkylsulfonyl)méthane.

14. Procédé de préparation d'un matériau $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{OH}$ dans lequel $x < 1$,
30 caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre à une charge, une cellule électrochimique selon la revendication 10.

1/3

Fig. 1

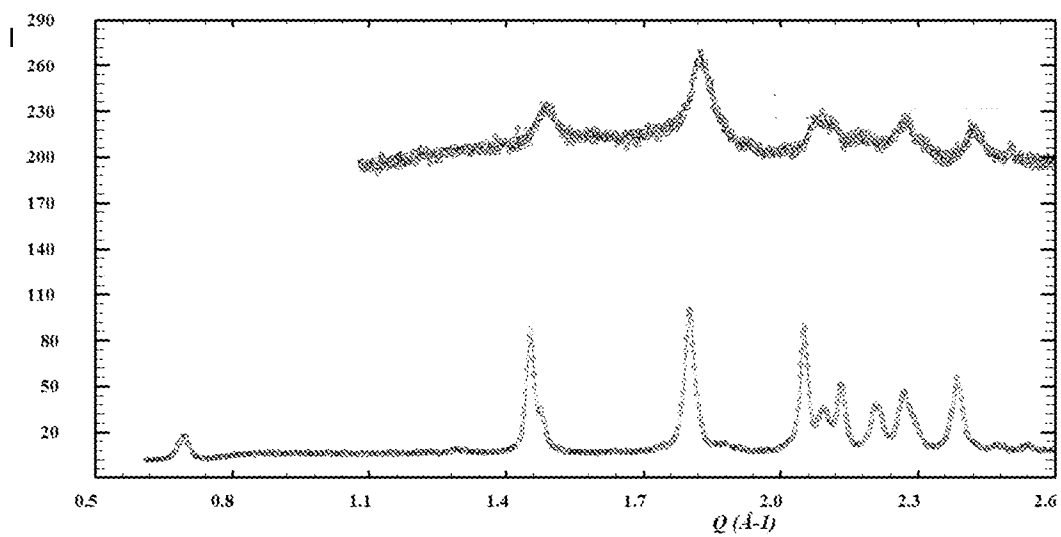
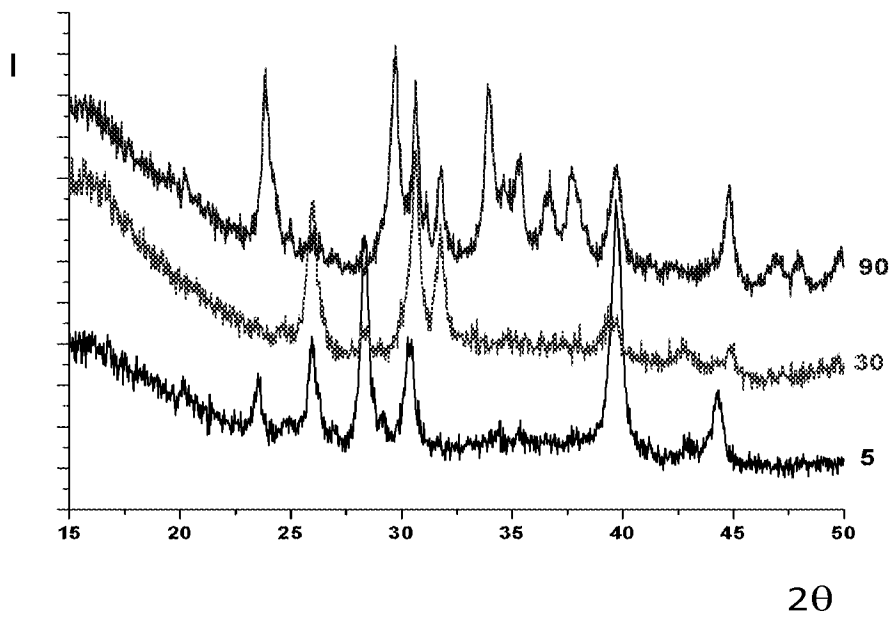


Fig. 2



2/3

Fig. 3

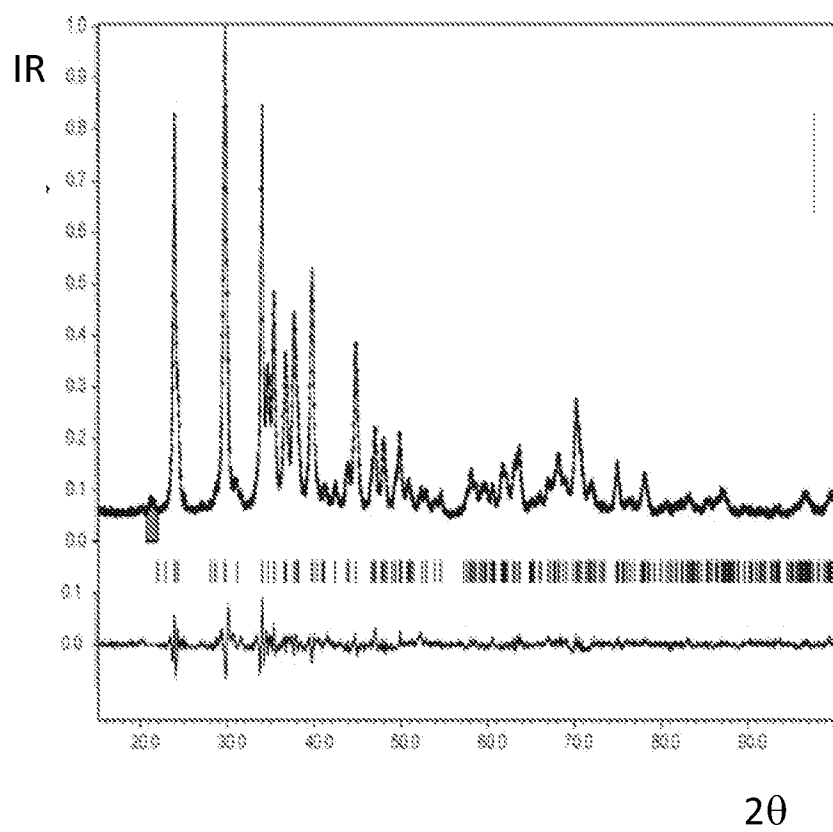
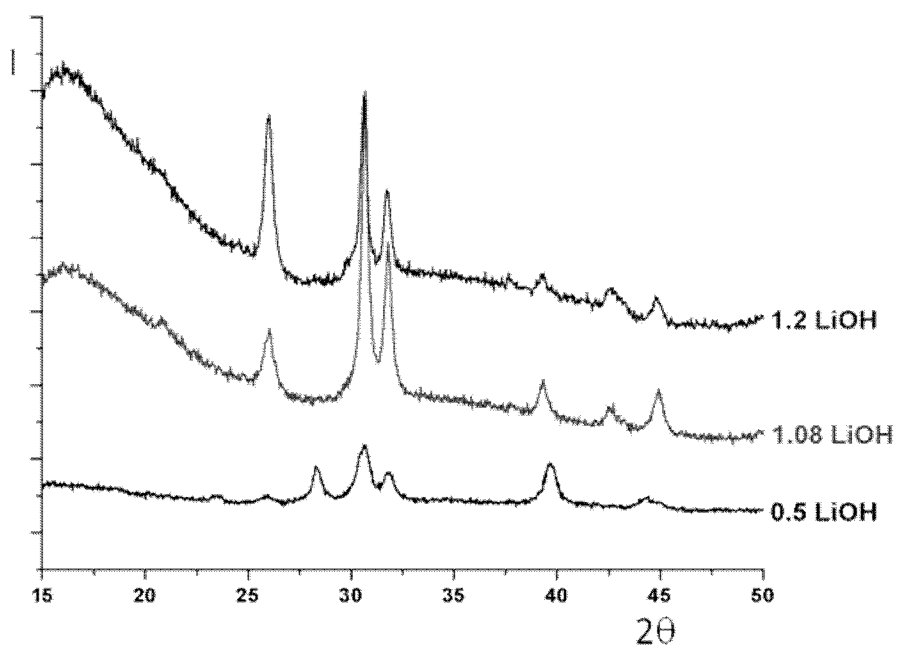


Fig. 4



3/3

Fig. 5

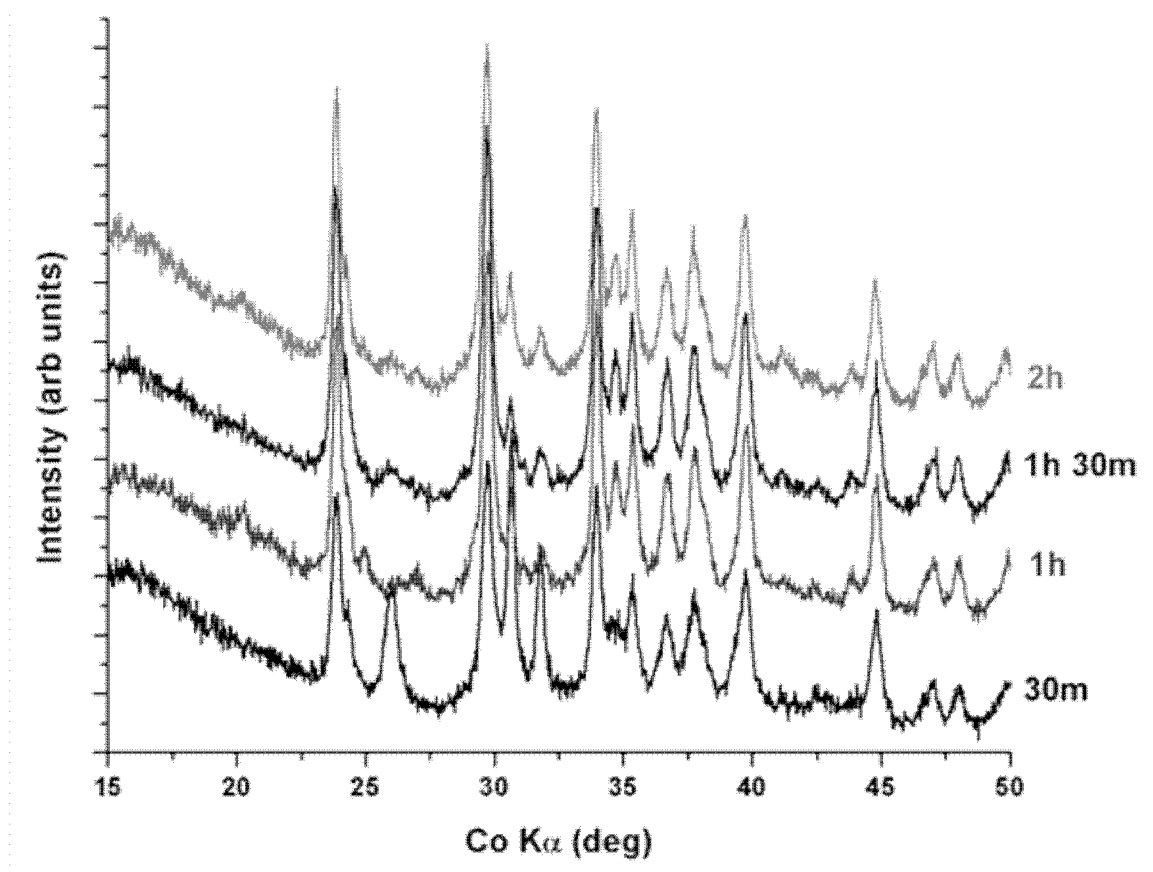
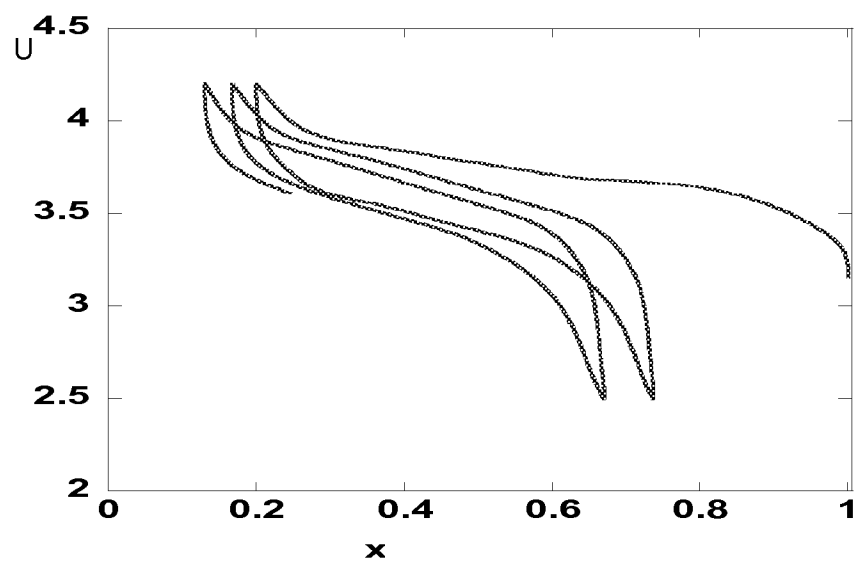


Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/052547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01G49/00 C01G49/14 H01M4/136 H01M4/1397 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) C01G H01M 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, BIOSIS, CHEM ABS Data, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, WPI Data								
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td> M. ATI ET AL: "Single-Step Synthesis of FeSO₄ F_{1-y} OH_y (0 ≤ y ≤ 1) Positive Electrodes for Li-Based Batteries", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 24, no. 8, 24 April 2012 (2012-04-24), pages 1472-1485, XP055055609, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm300188a cited in the application the whole document ----- -/-- </td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	M. ATI ET AL: "Single-Step Synthesis of FeSO ₄ F _{1-y} OH _y (0 ≤ y ≤ 1) Positive Electrodes for Li-Based Batteries", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 24, no. 8, 24 April 2012 (2012-04-24), pages 1472-1485, XP055055609, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm300188a cited in the application the whole document ----- -/--	1-14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
A	M. ATI ET AL: "Single-Step Synthesis of FeSO ₄ F _{1-y} OH _y (0 ≤ y ≤ 1) Positive Electrodes for Li-Based Batteries", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 24, no. 8, 24 April 2012 (2012-04-24), pages 1472-1485, XP055055609, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm300188a cited in the application 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		Date of mailing of the international search report						
7 January 2014		31/01/2014						
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 King, Ruth						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/052547

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ANJI REDDY M ET AL: "Monoclinic iron hydroxy sulphate: A new route to electrode materials", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 11, no. 9, 1 September 2009 (2009-09-01), pages 1807-1810, XP026716407, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2009.07.024 [retrieved on 2009-07-21] the whole document -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052547

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01G49/00 C01G49/14 H01M4/136 H01M4/1397 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) C01G H01M		
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, BIOSIS, CHEM ABS Data, COMPENDEX, EMBASE, 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	M. ATI ET AL: "Single-Step Synthesis of FeSO ₄ F _{1-y} OH _y (0 ≤ y ≤ 1) Positive Electrodes for Li-Based Batteries", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 24, no. 8, 24 avril 2012 (2012-04-24), pages 1472-1485, XP055055609, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm300188a cité dans la demande 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 7 janvier 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 31/01/2014
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 King, Ruth

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	ANJI REDDY M ET AL: "Monoclinic iron hydroxy sulphate: A new route to electrode materials", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 11, no. 9, 1 septembre 2009 (2009-09-01), pages 1807-1810, XP026716407, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2009.07.024 [extrait le 2009-07-21] le document en entier -----	1-14