



## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :  
**MA 37275 B1**

(51) Cl. internationale :  
**C01G 45/12**

(43) Date de publication :  
**31.10.2016**

---

(21) N° Dépôt :  
**37275**

(22) Date de Dépôt :  
**08.08.2014**

(71) Demandeur(s) :  
**MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE RABAT 10100 (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**Redouany Yassine ; Belaiche Mohammed ; Briche Samir ; Mouhib Yassine**

(74) Mandataire :  
**ABDELHAQ AMMANI**

---

(54) Titre : **NANOMATERIAU D'ELECTRODE POSITIVE HAUTE TENSION A BASE DE MANGANESE NON STANDARD UTILISABLE DANS LES BATTERIES LI-ION**

(57) Abrégé : La présente invention concerne la fabrication et la caractérisation d'un nanomatériau de structure nanométrique spinelle de type oxydes mixtes, à base de Manganèse, non standard extraits de minerais marocain et de Lithium, par la méthode de sels fondus modifié. De tel nanomatériau présente des propriétés physico-chimiques remarquables en termes de stabilité et de performances électrochimiques. Par conséquent, il est très avantageusement utilisé comme cathode dans les batteries à lithium.

**Nanomatériau d'Electrode Positive Haute Tension à base de Manganèse Non  
Standard Utilisable dans les Batteries Li-ion .**

5

**Abrégé :**

La présente invention concerne la fabrication et la caractérisation d'un nanomatériau de structure nanométrique spinelle de type oxydes mixtes, à base de Manganèse, non standard  
10 extraits de minerais marocain et de Lithium, par la méthode de sels fondus modifié.

De tel nanomatériau présente des propriétés physico-chimiques remarquables en termes de stabilité et de performances électrochimiques. Par conséquent, il est très avantageusement utilisé comme cathode dans les batteries à lithium.

**Nanomatériau d'Electrode Positive Haute Tension à base de Manganèse Non  
Standard Utilisable dans les Batteries Li-ion .**

5

**Domaine de l'invention**

La présente invention concerne la fabrication et la caractérisation d'un nanomatériau de structure nanométrique spinelle de type oxydes mixtes, à base de Manganèse, non standard extraits de minerais marocain et de Lithium, par la méthode de sels fondus modifiée.

De tel nanomatériau présente des propriétés physico-chimiques remarquables en termes de stabilité et de performances électrochimiques. Par conséquent, il est très avantageusement utilisé comme cathode dans les batteries à lithium.

**Etat de la technique**

Suite à la commercialisation en 1991 par Sony de batteries Li-ion à base de matériau d'électrode positive  $\text{LiCoO}_2$ , la R&D s'est intensifiée dans le contexte d'une forte demande d'appareils électroniques portatifs. Les composés d'insertion du lithium ont eu plus d'importance car ils insèrent l'ion lithium  $\text{Li}^+$  en changeant de structure par transfert d'atomes sans réarrangement diffusif, contrairement aux composés utilisés dans l'ancienne génération de batteries à lithium. Le processus réactionnel de charge/décharge est ainsi devenu reproductible à long terme. Par le passé, le marché des batteries et piles rechargeables a été accaparé par divers composés d'insertion de l'ion lithium: les systèmes lamellaires,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  et  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $0 < x < 1$ ); le système à structure spinelle de manganèse,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) ; et les oxydes mixtes, issus du mélange de ces trois oxydes. Ces matériaux mettent en jeu des métaux de transition du troisième ordre ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) qui insèrent de manière stable l'ion lithium en équilibrant leurs charge électronique via une réaction d'oxydoréduction où intervient le couple  $M^{4+}/M^{3+}$ .

Le composé  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  appartient à la famille de composés spinelles stœchiométriques de formule  $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  avec  $0 \leq x \leq 1,33$ , reliant les composés  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $x = 0$ ) et  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  ( $x =$

1,33). La valence du Manganèse dans  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est égale à 3,5 du fait d'une distribution égale de cations  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  dans les interstices du réseau d'oxygène, et le rapport (Lithium + Manganèse) / Oxygène, égal à  $\frac{3}{4}$ , est caractéristique des phases Li-Mn-O stœchiométriques. Signalons que des phases ternaires non stœchiométriques peuvent également exister, en raison de lacunes cationiques, donnant lieu à des composés comme  $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-2\delta}\text{O}_4$  ( $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ , membre final,  $\delta=0,11$ ) ou en raison d'un excès en oxygène avec des phases de type  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ . Ces différentes formes ont des comportements électrochimiques différents, d'où l'importance de bien contrôler la stœchiométrie. [R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, Solid State Ionics 69 (1994) 59, A. de Kock, M. H. Rossouw, L. A. de Picciotto, M. M. Thackeray, W. I. F. David, R. M. Ibberson, Mater. Res. Bull. 25 (1990) 657, D. H. Jang, Young J. Shin, S. M. Oh, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2204, P. Strobel, F. Le Cras, L. Seguin, M. Anne, J. M. Tarascon, J. Solid State Chem. 135(1998) 132]

D'un point de vue cristallographique, la phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cristallise dans le système cubique faces centrées (CFC) avec le groupe d'espace  $Fd-3m$ . dans cette organisation structurale les atomes d'oxygène forment ainsi un empilement compact CFC dans lequel les atomes de lithium occupent des sites tétraédriques, alors que les atomes de Manganèse occupent les sites octaédriques [ M. M. Tackeray, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2558]. De fait le composé est un spinelle directe qui peut être représenté par la formule suivante  $(\text{Li})_T[\text{Mn}_2]_O\text{O}_4$ .

D'un point de vue électrochimique,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est un matériau d'électrode positive en raison de son faible coût et sa faible toxicité comparativement au composé  $\text{LiCoO}_2$ , qui est le matériau de référence utilisé comme électrode dans les batteries Li-ion, et commercialisé depuis près de vingt ans. Malgré ces nombreux avantages,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  souffre de divers problèmes notamment en terme de performance en cyclage dans la gamme de 4V, à des températures d'utilisation relativement élevée  $\sim 55^\circ\text{C}$ . Les raisons sont multiples et font intervenir la dissolution du manganèse, et l'oxydation de l'électrolyte. Certains auteurs invoquent d'importantes variations du volume de la structure lors du fonctionnement de la batterie au voisinage de 3V. [D. H. Jang, Young J. Shin, S. M. Oh, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2204, D. Guyomard, J. M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 937, M. M. Thackeray, Y.

S- Horn, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, E. Skinner, J. T. Vaughey, S. A. Hackney, *Electrochem. Solid-States Lett.* 1 (1998) 7].

Cependant, des progrès ont été réalisés afin de minimiser les pertes de capacité tout en améliorant, par exemple, la stabilité des électrolytes en modifiant la composition du sel de fond, par ajout d'additifs comme l'éthanol amine qui a permis de réduire la perte de capacité de 50%. On cite aussi l'effet protecteur du revêtement tel que  $\text{La}_2\text{O}_3$  par exemple, mais aussi l'intérêt de la synthèse par chimie douce qui conduit à des tailles de particules nanométriques de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , connues pour favoriser la cinétique de la réaction électrochimique. [X. Zuo, D. Su, J. Liu, W. Li, *Battery* 35 (2005) 366, X. Wu, Z. Wang, X. Li, H. Guo, Y. Zhang, W. Xiao, *J. Power Sources* 204 (2012) 133, D. Arumugam, G. Paruthimal Kalaigan, *Mat. Res. Bull.* 45 (2010) 1825, J.-H. Choy, D.-H. Kim, C.-W. Kwon, S.-J. Hwang, Y.-I. Kim, *J. Power Sources* 77 (1999) 1, W. Tang, X. J. Wang, Y. Y. Hou, L. L. Li, H. Suna, Y. S. Zhu, Y. Bai, Y. P. Wu, K. Zhu, T. Van Ree, *J. Power Sources* (2011)].

D'autre part, il existe une autre alternative pour minimiser la perte de capacité, et qui consiste à modifier la composition du matériau d'électrode via des substitutions partielles du manganèse  $\text{Mn}^{3+}$  par d'autres cations métalliques M (M = Co, Ni, Cr, Cu, Fe dans  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ). Des matériaux plus riches en lithium de type  $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$  ou lacunaires de type  $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$  ont été également proposés dans la littérature. [J. Molenda, J. Marzec, K. Swierczek, D. Palubiak, W. Ojczyk, M. Ziemnicki, *Solid State Ionics* 175 (2004) 297, G. G. Amatucci, N. Pereira, T. Zheng, I. Plitz, J. M. Tarascon, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 39].

On note également que les conditions de synthèse jouent un rôle crucial dans l'optimisation des performances : procédé, nature des réactifs, température, méthode de synthèse, vitesse de chauffe et/ou de refroidissement, taille des particules, nature de l'électrolyte. En termes de tenue en cyclages,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  offre une capacité moyenne de  $x \approx 0,7$  ( $\approx 105$  mAh/g) obtenue après 80 cycles pour la limite supérieure et de  $x \approx 0,5$  (75 mAh/g) après 100 cycles pour la limite inférieure. Ces valeurs restent faibles par rapport à celles de  $\text{LiCoO}_2$  dont les capacités moyennes se situent entre 120-140 mAh/g. En modifiant la composition du sel de fond et en limitant la profondeur de charge, les performances en cyclages se sont nettement

améliorées avec une perte de capacité réduite à 3% après 200 cycles permettant de disposer d'une valeur de 103 mAh/g. Par ailleurs, l'utilisation de particules de tailles nanométriques permet de récupérer encore 90 % de la capacité après 50 cycles. Depuis quelques temps la recherche s'est orientée aux raisons associées aux pertes de capacité en cyclage pour LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. [ X. Wu, Z. Wang, X. Li, H. Guo, Y. Zhang, W. Xiao, J. Power Sources 204 (2012) 133, W. Tang, X. J. Wang, Y. Y. Hou, L. L. Li, H. Suna, Y. S. Zhu, Y. Bai, Y. P. Wu, K. Zhu, T. Van Ree, J. Power Sources (2011), B. Ammundsen, J. Rozière, M. Saiful Islam, J. Phys. Chem. B 101(1997) 8156, G. Pistoia, A. Antonini, R. Rosati, D. Zane, Electrochim. Acta.41 (1996) 2683]

10 La dissolution du Manganèse a été démontrée comme la cause principale liée à la baisse de capacité constatée au cours des cyclages. L'analyse par polarographie des solutions d'électrolytes pour des échantillons de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> préparés à 600, 700 et 800° et cyclés dans le domaine de potentiel de 3,6/4,3V a permis de constater que la proportion de Mn<sup>2+</sup> en solution augmente avec le nombre de cycles. Cette proportion augmente d'autant plus que la surface spécifique est élevée (plus importante pour les échantillons synthétisés à basse température). [D. H. Jang, Young J. Shin, S. M. Oh, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2204]

20 Selon la littérature, il a été démontré que l'oxydation de l'électrolyte ainsi que le taux de carbone sont des facteurs favorables à la dissolution du manganèse. En revanche, l'analyse du taux de Mn<sup>2+</sup> pour des cellules chargées en-dessous de 4V, ne montre aucune trace de Mn<sup>2+</sup>. Il s'agirait donc d'intermédiaires générés par l'oxydation de l'électrolyte au-delà de 4V et qui contribueraient à dissoudre le manganèse. Le carbone est également considéré comme responsable de la dissolution du manganèse dans la mesure où la proportion de Mn<sup>2+</sup> augmente quand la teneur en carbone est plus importante dans les électrodes. Un autre mécanisme a pu expliquer la présence du Mn<sup>2+</sup> en l'attribuant à la réaction de dismutation :  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ . Cette hypothèse est cependant a été mise en doute par d'autres chercheurs, en effet la présence de Mn<sup>2+</sup> étant effective seulement en fin d'oxydation (U>4V) alors que le taux de Mn<sup>3+</sup> est paradoxalement très faible. [ R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, Solid State Ionics 69 (1994) 59 D. H. Jang, Young J. Shin, S. M. Oh, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2204]

25

30

Soulignons également que le phénomène de polarisation plus prononcée au cours des cyclages car la dissolution du manganèse, qui est elle-même une conséquence de l'oxydation de l'électrolyte, est aggravée. Comme cette dernière prend place à l'interface électrode /électrolyte, ainsi la surface dépourvue de manganèse demeure inactive d'où une augmentation de la résistance. Certains auteurs évoquent une transition de phase à des températures proches de la température ambiante ( $T = 290 \text{ K}$ ), et qui est associée aux pertes de capacités observées dans  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Cette transition de phase (cubique vers orthorhombique) entraîne effectivement une diminution de la conductivité. A plus faibles températures (allant jusqu'à  $1.5 \text{ K}$ ) la structure orthorhombique est toujours maintenue. [D. H. Jang, Young J. Shin, S. M. Oh, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2204, D. Guyomard, J. M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 937, G. Pistoia, A. Antonini, R. Rosati, D. Zane, Electrochim. Acta. 41 (1996) 2683, G. Rousse, C. Masquelier, J. Rodríguez-Carvajal, E. Elkaim, J.-P. Lauriat, J. L. Martínez, Chem. Mat. 11 (1999) 3629]

15 Les principales raisons invoquées pour expliquer ces pertes de capacité sont les suivantes :

Une augmentation du volume lors de la transformation structurale de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  qui passe de la structure cubique vers le tétragonale. Cette variation est d'un ordre qui se situe entre 5% et 6,5%. [T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 769, M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull. 18 (1983) 461, [ J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amatucci, D. Guyomard, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1421].

25 Une limitation cinétique, traduite par une importante polarisation entre la charge et la décharge. Le coefficient de diffusion est 10 fois plus faible à 3V qu'à 4V. Cette faible cinétique a aussi été signalée par d'autres auteurs [J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amatucci, D. Guyomard, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1421, S. Yamada, T. Ohsaki, K. Inada, N. Chiba, Proc. Symp. Rechargeable Li Batteries, Ed. Subbarao 90 (1990) 21, F. Le Cras, M. Anne, D. Bloch, P. Strobel, Solid State Ionics 106 (1998) 1].

30 L'effet Jahn-Teller: qui se traduit par levée de dégénérescence causée par les répulsions électrostatiques entre les électrons d du métal de transition et deux des ligands oxygène lors de l'introduction d'un métal de transition. En effet les orbitales d se scinde en deux niveaux d'énergie  $t_{2g}$  (associée aux orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{2y}$  et  $d_{xz}$ ) et  $e_g$  (associée aux orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ).

Ces dernières années, la recherche s'est orientée vers l'optimisation de la performance pour rendre les systèmes de stockage plus puissants, capables de délivrer de grandes quantités d'énergie. Ceci a induit inéluctablement les chercheurs de revoir l'architecture même de l'accumulateur, d'où la nécessité d'optimiser tous les phénomènes de transport et d'échange qui interviennent dans les processus électrochimiques de la cellule. Car derrière ce dispositif, se cachent des processus électrochimiques très complexes. Ces derniers sont gouvernés par la contribution simultanée de cinétiques diverses, de réaction, de déplacement de matière, de diffusion de charges électronique et ionique, qui elles-mêmes diffèrent suivant qu'elles ont lieu au sein des électrodes ou à leurs interfaces. Parmi tous ces processus, le premier facteur limitant en termes de puissance est sans aucun doute le faible coefficient de diffusion de l'ion lithium au sein des matériaux d'électrode et en particulier du matériau d'intercalation de la cathode. Cette innovation dans le domaine des batteries a été initiée récemment par la mise au point et la fabrication des matériaux d'électrode. Cette nouvelle conception consiste à diminuer la taille du matériau actif dans le but de réduire le trajet des ions lithium et également des électrons au sein du matériau solide. Dans cette nouvelle approche, les matériaux de cathode classiques sont tous revus en intégrant le concept de la cathode nanométrique. La gamme des matériaux envisagés s'étend des nanoparticules pour  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  jusqu'aux nanotubes et nanofils pour  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ . [ Sides C.R., Martin C.R., *Advanced Materials*, 2005, 17, 75-128, Xie Y., Wu C., *Dalton Transactions*, 2007, 5235-5240. Armand M., Tarascon J.-M., *Nature*, 2008, 451, 652-657. Bruce P.G., Scrosati B., Tarascon J.-M., *Angewandte Chemie*, 2008, 47, 2930-2946, Huguenin F., Torresi R.M., Buttry D.A., Pereira da Silva J.E., Cordoba de Torresi S.I., *Electrochimica Acta*, 2001, 46, 3555-3562].

Afin d'améliorer ce matériau actif prometteur, les recherches se sont orientées vers la taille des particules. En effet il est établi de longue date que la taille des particules de matériau actif joue un rôle important dans les performances notamment pendant les forts courants des accumulateurs. L'équipe de Tian *et al.* a élaboré des particules de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanométriques comprises entre 20 nm et 50 nm. Les résultats obtenus montrent une meilleure tenue en cyclage et une capacité légèrement augmentée :  $105 \text{ mAh.g}^{-1}$  initialement



et une capacité pratique d'environ 70 % de la capacité initiale après 1500 cycles. [Sinha, N.N., P. Ragupathy, H.N. Vasan, and N. Munichandraiah, Electrochemical Characterization of Submicron Size Particules of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Aqueous Electrolytes. International Journal of Electrochemical Science, 2008.3(6): p. 691-710. Tian, L. and A.B. Yuan, Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in different aqueous electrolytes. Journal of Power Sources, 2009.192(2): p.693-697].

### Exposé détaillé de l'invention

En vu de produire le matériau objet de la présente invention, le procédé de synthèse adopté comporte deux processus qui interviennent consécutivement.

Le premier, permet d'homogénéiser le mélange des réactifs moyennant le broyage ou une mise en solution. Et le second, favorise la cristallisation des nanoparticules dans un milieu sels fondus. Dans ce qui suit, on décrit la fabrication de nanopoudre de cathode de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a partir de carbonates de manganèse non standard extraits de minerais marocains et des nitrates de lithium commercial par deux procédés de fabrication.

Le premier protocole (P1) comporte les opérations suivantes :

- Un approvisionnement en carbonates de manganèse (Mn<sub>0,91</sub>CO<sub>3</sub>) et en nitrates de lithium (LiNO<sub>3</sub>) sous forme de poudre, puis on fait le mélange des deux composés avec un rapport molaire  $R_n = \frac{n(\text{carbonates de manganèse})}{n(\text{nitrates de lithium})} = 1$
- Ajout du NaCl au mélange des réactifs, avec un ratio massique  $R_w = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{LiNO}_3) + m(\text{Mn}_{0,91}\text{CO}_3)} = 0,5$ .
- Le mélange obtenu a été broyé manuellement à l'aide d'un mortier en agate pendant 5 minutes.
- Après le broyage, le mélange est mis en solution dans un solvant sous agitation et chauffage à 60°C afin d'homogénéiser le mélange, jusqu'à l'évaporation totale du solvant.
- Le mélange pulvérulent a été introduit dans une nacelle en alumine puis calciné dans un four à moufle à une température de 900°C pendant 1 heure, de manière à former le LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

- La poudre calcinée est broyée une deuxième fois de sorte à obtenir une poudre très fine.
  - Le solide a été ensuite lavé abondamment avec de l'eau chaude désionisée jusqu'à élimination totale de NaCl.
- 5
- Enfin la poudre lavée a été placée dans une étuve pour séchage

Le deuxième protocole (P2) comporte les opérations suivantes :

- Un approvisionnement en carbonates de manganèse ( $Mn_{0,91}CO_3$ ) et en nitrates de lithium ( $LiNO_3$ ) sous forme de poudre, puis on fait le mélange des deux composés avec un rapport molaire  $R_n = \frac{n(\text{carbonates de manganèse})}{n(\text{nitrates de lithium})} = 1$
- 10
- Ajout du NaCl au mélange des réactifs, avec un ratio massique  $R_w = \frac{m(NaCl)}{m(LiNO_3) + m(Mn_{0,91}CO_3)} = 1,5$ .
  - Le mélange obtenu a été broyé à l'aide d'un broyeur à boulets en agate (amplitude 1,5 mm) pendant 4 heures de manière à avoir un mélange présentant un degré d'homogénéité élevé.
- 15
- Après le broyage, le mélange est mis en solution dans un solvant sous agitation et chauffage à 60°C afin d'homogénéiser le mélange, jusqu'à l'évaporation totale du solvant.
  - Le mélange pulvérulent a été introduit dans une nacelle en alumine puis calciné dans un four à moufle à une température de 1100°C pendant 3 heures, de manière à former le  $LiMn_2O_4$ .
- 20
- La poudre calcinée est broyée une deuxième fois de sorte à obtenir une poudre très fine.
  - Le solide a été ensuite lavé abondamment avec de l'eau chaude désionisée jusqu'à élimination de NaCl.
- 25
- Enfin la poudre lavée a été placée dans une étuve pour séchage

N.B : pour simplifier la nomenclature des échantillons issus des deux protocoles, nous avons labélisé les échantillons issus du protocole 1 et 2, S1 et S2 respectivement.

Selon l'invention, le protocole P1 ne nécessite pas une étape du fait que le Ratio  $R_w = 0,5$  ne demande pas assez d'énergie en terme de Broyage pour homogénéiser le mélange des réactifs.

5 Selon l'invention, le protocole P1 procède à température relativement basse ( $900^\circ\text{C}$ ) pendant une courte durée (1h) en raison du faible quantité du sel qui nécessite une faible énergie en terme de chaleur pour solubiliser et mobiliser les réactifs afin d'assurer la diffusion qui permettrait la croissance cristalline.

10 Selon l'invention, dans le protocole P2, l'étape du broyage est indispensable, car la quantité élevée du sel dans le mélange des réactifs nécessite un long broyage pour s'assurer de son homogénéité avec les réactifs.

15 Selon l'invention, dans le protocole P2, la temperature de calcination élevée associée à un temps de calcination prolongé, sont lié essentiellement à la quantité élevée du sel du fait du ratio  $R_w = 1,5$ . En effet, le système réactionnel doit acquérir une forte énergie pour garantir la solubilisation des réactifs puis la diffusion des ions. Dans ces conditions expérimentales, les nanoparticules formées sont éloignées les unes des autres en raison de la présence d'une grande quantité du sel.

Les diffractogrammes X obtenus, pour les deux échantillons S1 et S2, sont présentés sur la figure 1. En analysant ces diffractogrammes X, on remarque la présence de plusieurs raies de diffraction bien définies, ce qui prouve que les échantillons sont bien cristallisés. L'identification de phase de ces échantillons se fait en comparant les données expérimentales à des données de référence que constituent les fichiers ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Cette étude montre que les raies de diffraction de Bragg à  $2\theta = 18.32, 35.69, 37.33, 43.46, 47.75, 57.73, 63.52$  et  $66.80^\circ$  sont respectivement celles caractéristiques de la phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  conformément aux plans (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440) et (531) du fichier standards ICDD (n°01-070-3120) pour les deux échantillons (S1 et S2). On observe uniquement l'existence des principaux pics de la structure spinelle du  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , il n'y a donc pas de phases parasites détectables ce qui justifie l'absence d'impuretés. L'application de la formule de Debye sherrer sur le pic le plus intense (111), permet d'estimer la taille des cristallites pour les échantillons S1 et S2, et qui vaut respectivement 32 et 35 nm, ce qui prouve la taille nanométrique des nanoparticules, le

paramètre de maille pour les deux échantillons est égale à 8,43 Å, en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature (M. Helan, L. John Berchmans, Timy P. Jose, A. Visuvasam, S. Angappan, Moltensaltsynthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  using chloride-carbonate melt, *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 439–442.)

Pour confirmer la pureté de nos produits (S1 et S2) et mettre en évidence la formation de la phase spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , une analyse par spectrométrie infrarouge a été effectuée dans la plage des fréquences comprise entre 300 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les deux échantillons (S1 et S2), nous avons constaté la présence de deux bandes de vibrations entre 500 et 620  $\text{cm}^{-1}$  pour S1 et S2. La bande de vibration basse fréquence est nommée  $\nu_1$ , elle est située à environ 516 et 506  $\text{cm}^{-1}$  pour S1 et S2 respectivement, la bande de vibration haute fréquence est nommée  $\nu_2$ , elle est située à environ 613 et 618  $\text{cm}^{-1}$ , pour S1 et S2 respectivement. Ces bandes sont attribuées à l'élongation de la liaison Mn-O dans le site octaédrique, car dans le  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , seul les vibrations de la liaison Mn-O sont détectable (J.P. Tu, H.M. Wu, Y.Z. Yang, W.K. Zhang, Spray-drying technology for the synthesis of nanosized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material, *Materials Letters* 61 (2007) 864–867). D'autre part dans la plage allant de 1500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , on note seulement la présence d'une bande située à environ 3450  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H liée à l'eau de surface adsorbée.

### Etude morphologique

Les nano-poudres ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission (MET), afin de remonter à la taille et la morphologie des particules. Les clichés MET montrent que les échantillons S1 et S2 présentent des morphologies différentes. L'échantillon S1 montre que les nanoparticules ont une forme homogène et cubique alors que pour l'échantillon S2, on observe un mélange entre des particules de forme sphérique et cubique.

La taille moyenne des nanoparticules du S1 est de 44 nm, alors que pour S2, la taille moyenne est égale à 60 nm. Cette différence de taille est strictement liée aux conditions expérimentales. En effet la température élevée et le temps de calcination long favorise la croissance cristalline (Wu Wenwei, Cai Jinchao, Wu Xuehang, Liao Sen, Huang Aigui,

$\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  magnetic particles: Preparation and kinetics research of thermal process of the precursor, Powder Technology 215-216 (2012) 200–205), ce qui se manifeste par l'obtention de nanoparticules de grande taille.

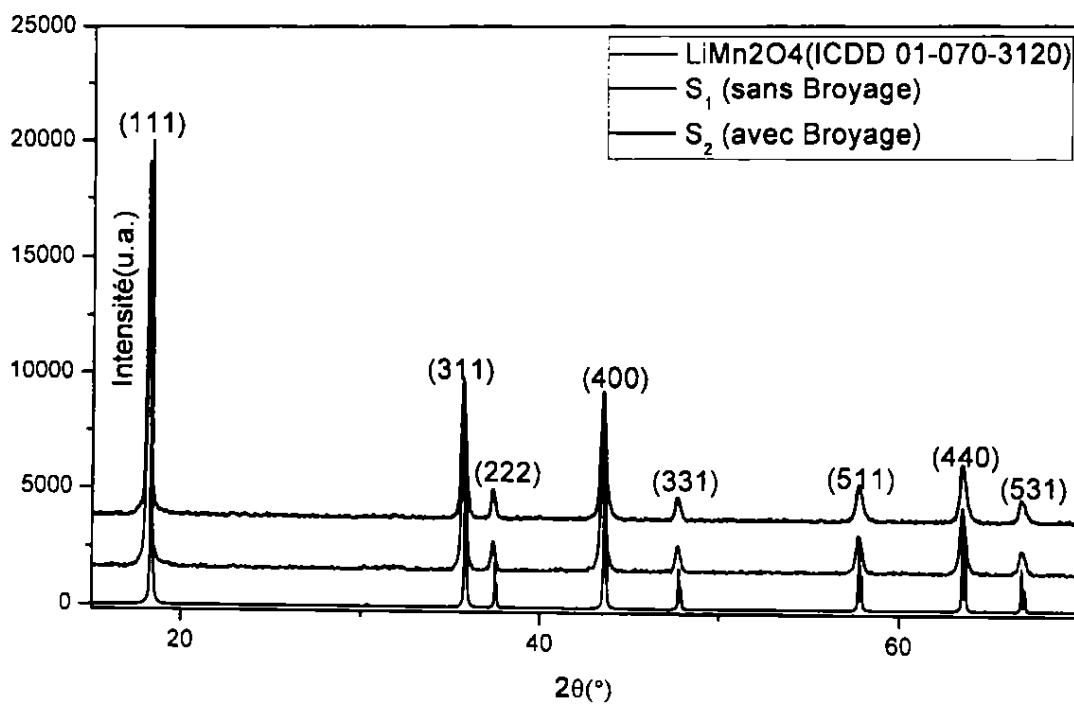
- 5 L'analyse de la composition chimique a été effectuée par spectrométrie dispersive en énergie (EDS ou EDX) dans le microscope MET. Ces rayons X sont caractéristiques de chaque élément présent et indépendant de leur état chimique. Pour les deux échantillons (S1 et S2), on observe la présence du Mn, cet élément fait partie de la composition chimique du  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  alors que l'absence du pic de Lithium est strictement lié à sa faible masse atomique, en
- 10 effet tous éléments ayant une faible masse atomique ne pourront pas être détectés (Li, H, Be...). On signale aussi la présence de quelques pics du cuivre et du carbone, ces deux éléments font partie de la composition chimique de la grille du porte-échantillon, donc les deux échantillons (S1 et S2) sont parfaitement pure, ces résultats sont très bon accord avec celles trouvées par DRX et IRTF.

**Revendications modifiées :**

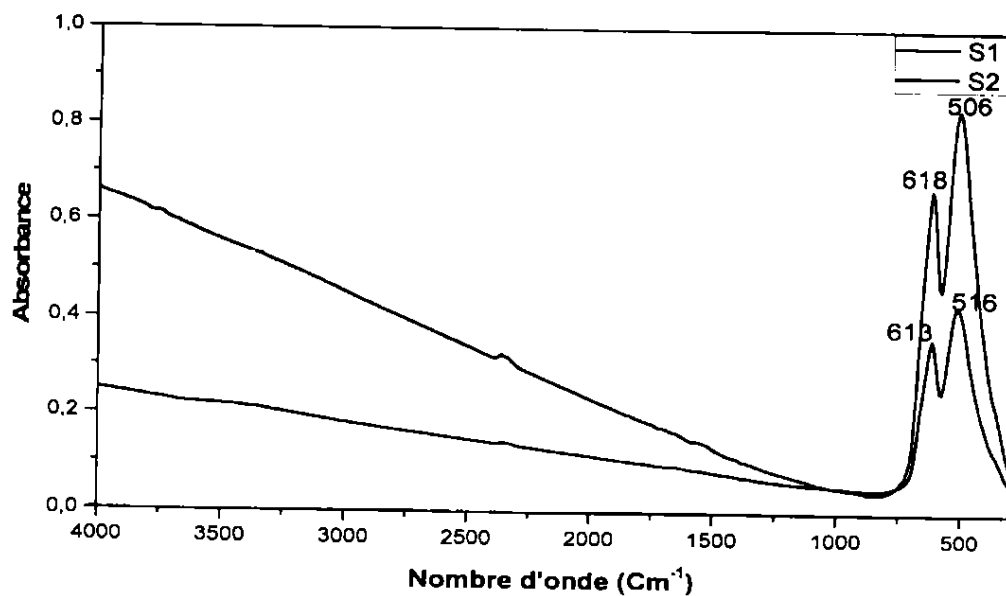
1. Procédé de fabrication de nanoparticules de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  **caractérisé en ce qu'il** comporte les étapes suivantes :
  - Un approvisionnement en carbonates de manganèse ( $\text{Mn}_{0,91}\text{CO}_3$ ), extraits de minerais non standard, et en nitrates de lithium ( $\text{LiNO}_3$ ) sous forme de poudre, puis on fait le mélange des deux composés avec un rapport molaire  $R_n = \frac{n(\text{carbonates de manganèse})}{n(\text{nitrates de lithium})} = 1$ .
  - Ajout d'un sel au mélange des réactifs, avec un ratio massique  $R_w = \frac{m(\text{sel})}{m(\text{LiNO}_3) + m(\text{Mn}_{0,91}\text{CO}_3)}$  compris entre 0,5 et 1,5
  - Le mélange obtenu a été broyé manuellement pendant 5 minutes.
  - Après le broyage, le mélange est mis en solution dans un solvant sous agitation et chauffage à  $60^\circ\text{C}$  afin d'homogénéiser le mélange, jusqu'à l'évaporation totale du solvant.
  - Le mélange pulvérulent a été introduit dans une nacelle en alumine puis calciné dans un four à moufle de manière à former le  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .
  - Après calcination, le produit  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est broyé mécaniquement de sorte à obtenir une nanopoudre très fine.
  - Le solide a été ensuite lavé abondamment avec de l'eau chaude désionisée jusqu'à élimination du sel.
  - Enfin la nanopoudre lavée a été placée dans une étuve pour séchage
2. Procédé de fabrication de nanoparticules de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la température de calcination est comprise entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ .
3. Procédé de fabrication de nanoparticules de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** la durée de calcination est comprise entre 1 heure et 3 heures.
4. Procédé de fabrication de nanoparticules de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le sel est le  $\text{NaCl}$ .

5. Procédé de fabrication de nanoparticules de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le broyage étant réalisé en présence d'éléments de broyage céramique, typiquement des billes en agate.
6. Procédé de fabrication de nanoparticules de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le solvant pour la mise en solution du mélange est l'éthanol absolu.
7. Procédé de fabrication des nanoparticules de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la taille des nanoparticules est d'ordres nanométriques de 32 et 35 nm pour  $S_1$  et  $S_2$  respectivement avec absence totale d'impuretés (selon les Rx et l'EDS).
8. La Cathode à base de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  **caractérisé en ce que** les tailles des nanoparticules sont inférieures à 50 nm, qui sont des tailles actives, dans le but de réduire le trajet des ions lithium et également des électrons au sein du matériau solide et d'augmenter la diffusion du lithium, ce qui permet d'augmenter la surface spécifique de la cathode en contact direct avec l'électrolyte, afin d'augmenter la capacité à haute vitesse de décharge de 4 à 5 Volts.
9. La Cathode à base de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  selon la revendication 8 **caractérisé en ce qu'elle est** utilisable pour la fabrication d'une batterie Lithium-ion dotée d'une capacité à incorporer de larges quantités d'intercalation réversible sans altération de structure, et d'une bonne diffusion des cations  $\text{Li}^+$ , bonne conductivité électronique, et l'insolubilité du manganèse dans l'électrolyte.

1/2



**Fig.1. Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons S1 et S2**



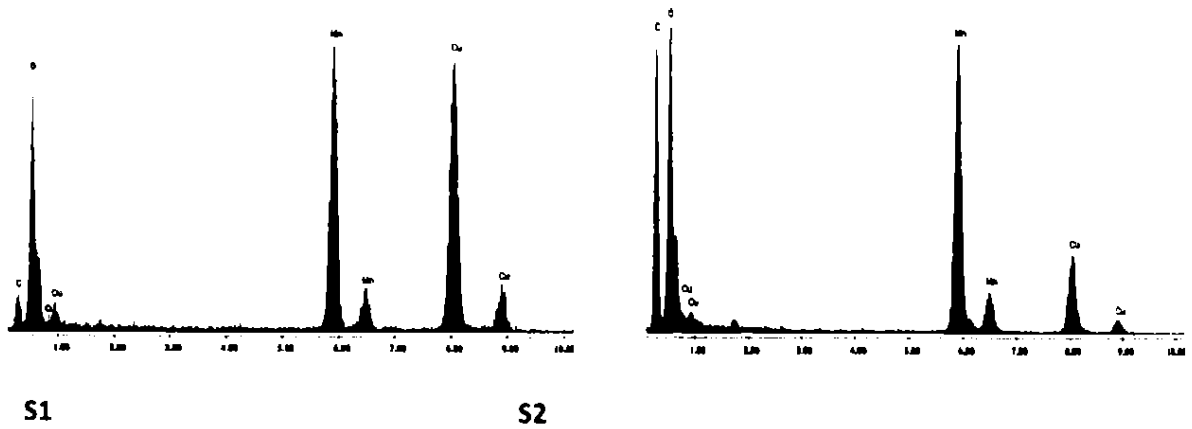
**Fig .2. Spectre IR-TF du LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S1 et S2)**



2/2



**Fig .3. Image MET du  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  élaboré par deux procédés (S1 et S2)**



**Fig .4. Analyse élémentaire du  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (S1 et S2)**

ROYAUME DU MAROC  
 \*\*\*\*\*  
 OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ  
 INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
 \*\*\*\*\*



المملكة المغربية  
 المكتب المغربي  
 للملكية الصناعية والتجارية  
 \*\*\*\*\*

**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION  
 SUR LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
 protection de la propriété industrielle telle que modifiée et  
 complétée par la loi 23-13*

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 37275	Date de dépôt : 08/08/2014
Déposant : MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : NANOMATERIAU D'ELECTRODE POSITIVE HAUTE TENSION A BASE DE MANGANESE NON STANDARD UTILISABLE DANS LES BATTERIES LI-ION	
<b>Classement de l'objet de la demande :</b> CIB : C01G45/12, H01M4/505	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 20/10/2016
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

**Partie 1 : Considérations générales****Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
  - Revendications  
9
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
  - Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
  
  - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

## Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité

## Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-7 Revendications 8-9	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-7 Revendications 8-9	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non

D1 : M. Helan et AL "Molten salt synthesis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> using chloride-carbonate melt" Materials Chemistry and Physics, ELSEVIER, 17 June 2010

D2 : CN102723477, CHINA FAW AUTOMOBILE CO LTD; 10.10.2012

### 1. Nouveauté (N) :

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue les mêmes caractéristiques contenues dans les revendications 1-7, par conséquent, l'objet des revendications 1-7 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17/97 telle que modifiée et complétée par la loi 23/13.

L'objet des revendications 8-9 portant sur la cathode de LiMnO<sub>4</sub> n'est pas nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17/97 telle que modifiée et complétée par la loi 23/13. Cette caractéristique est connue de D1.

### 2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche divulgue (voir le document D1 entier) la préparation de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> comprenant les étapes du : mélange des précurseurs à base de Manganèse et de Lithium et les sels de chlorure et de carbonates, broyage, séchage et calcination puis lavage à l'eau désionisée et de l'acide acétique et séchage.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 diffère de ce procédé connu en ce que, les sources des précurseurs sont LiNO<sub>3</sub> et Mn<sub>0,91</sub>CO<sub>3</sub>, que le mélange (Mn<sub>0,91</sub>CO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>) a un rapport molaire entre 0,5 et 1, et que le mélange (Mn<sub>0,91</sub>CO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, sel) à un rapport massique entre 0,5 et 1,5. Un deuxième broyage a été prévu dans la méthode décrite par la revendication 1 de la présente demande.

L'effet technique de l'utilisation des précurseurs LiNO<sub>3</sub> et Mn<sub>0,91</sub>CO<sub>3</sub> est la mise à disposition des précurseurs alternatifs de Li et de Mn.

L'effet technique du rapport molaire du mélange (Mn<sub>0,91</sub>CO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>) entre 1,5 et 1, n'est pas clair selon l'invention.

L'effet technique du rapport massique du mélange (Mn<sub>0,91</sub>CO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, sel) entre 0,5 et 1,5 est de contrôler la quantité d'énergie en terme de broyage et la température et le temps de calcination.

L'effet de la deuxième étape de broyage est d'obtenir une poudre fine.

La solution proposée par l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17/97 telle que modifiée et complétée par la loi 23/13, pour les motifs suivants :

Les caractéristiques distinctives ne sont pas divulguées dans l'état de l'art cité D1-D2, et l'homme de métier ne trouve aucune incitation de l'état de l'art D1-D2 lui permettant d'arriver au procédé de

fabrication des nanoparticules  $\text{LiMnO}_4$  selon la présente demande sans faire preuve d'esprit inventif.

L'objet des revendications 2-7 dépendantes de la revendication 1 implique lui aussi une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17/97 telle que modifiée et complétée par la loi 23/13.

**3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.