



## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :  
**MA 38379 A1**

(51) Cl. internationale :  
**C01B 25/163; C01B 25/45;  
C01B 25/37**

(43) Date de publication :  
**28.04.2017**

---

(21) N° Dépôt :  
**38379**

(22) Date de Dépôt :  
**04.09.2015**

(71) Demandeur(s) :  
**UNIVERSITÉ MOHAMMED V DE RABAT, Angle avenue Allal El Fassi et Mfadel  
Cherkaoui, Alirfane 8007.N.U, Rabat Rabat-Chellah (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**CHERKAOUI Fouzia ; LALLAOUI Abdelfettah ; ABD-LEFDIL Mohamed ; EDFOUF  
Zineb ; ASSANI Abderrazzak**

(74) Mandataire :  
**ZAOUI FATIMA**

---

(54) Titre : **SYNTHESE D'UN NOUVEAU MATERIAU : PHOSPHITE DE TITANE  $Ti_2(HP03)_3$**

(57) Abrégé : La présente invention concerne la synthèse d'un nouveau matériau, le phosphite de titane (III)  $[Ti_2(HP03)_3]$ , qui n'existait pas auparavant dans la littérature. Ce composé cristallise dans un système hexagonal, groupe d'espace  $P63/m$ . Cette synthèse a été réalisée dans le cadre d'une application du stockage de l'énergie. Jusqu'à présent, dans les batteries, les phosphites n'ont été utilisés que sous formes organiques comme additifs dans les électrolytes jouant le rôle de stabilisateurs, permettant ainsi une meilleure sécurité d'utilisation. Dans la littérature, les phosphites inorganiques de métaux n'ont jamais été utilisés comme matériau d'anode dans les batteries rechargeables lithium-ion. Ceci fait l'objet de ce travail.

**Abrégé:**

La présente invention concerne la synthèse d'un nouveau matériau, le phosphite de titane (III)  $[\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3]$ , qui n'existait pas auparavant dans la littérature. Ce composé cristallise dans un système hexagonal, groupe d'espace  $P6_3/m$ . Cette synthèse a été réalisée dans le cadre d'une application du stockage de l'énergie. Jusqu'à présent, dans les batteries, les phosphites n'ont été utilisés que sous formes organiques comme additifs dans les électrolytes jouant le rôle de stabilisateurs, permettant ainsi une meilleure sécurité d'utilisation. Dans la littérature, les phosphites inorganiques de métaux n'ont jamais été utilisés comme matériau d'anode dans les batteries rechargeables lithium-ion. Ceci fait l'objet de ce travail.

**Titre : Synthèse d'un nouveau matériau : Phosphite de titane  $Ti_2(HPO_3)_3$** **La description :**

La présente invention concerne la synthèse d'un nouveau matériau, le phosphite de titane (III)  $[Ti_2(HPO_3)_3]$ , qui n'existait pas auparavant dans la littérature. Ce composé cristallise dans un système hexagonal, groupe d'espace  $P6_3/m$ . Cette synthèse a été réalisée dans le cadre d'une application du stockage de l'énergie. Jusqu'à présent, dans les batteries, les phosphites n'ont été utilisés que sous formes organiques comme additifs dans les électrolytes jouant le rôle de stabilisateurs, permettant ainsi une meilleure sécurité d'utilisation. Dans la littérature, les phosphites inorganiques de métaux n'ont jamais été utilisés comme matériau d'anode dans les batteries rechargeables lithium-ion. Ceci fait l'objet de ce travail.

Récemment, un intérêt particulier a été porté aux phosphites, en raison de leurs propriétés structurales et fonctionnelles. Ils ont été élaborés avec une variété de cations, allant des alcalins jusqu'aux éléments du groupe 14 du tableau périodique. D'autres systèmes à base de terres rares ont été isolés. Mais jusqu'à présent, l'art antérieur n'a pas encore montré l'existence des phosphites de titane.

Dans la matrice de ces composés, le phosphore ( $P^{3+}$ ) adopte une géométrie tétraédrique. L'effet combiné de la charge réduite de l'atome du phosphore et les liaisons possibles (P-O) confèrent à ces composés la particularité de former de nouvelles structures tridimensionnelles qui ne sont pas faisables dans le cas des phosphates.

**T.Rojo et coll.** (*Chemistry of Materials* 2011 ; 23 ; 4317–4330) ont mis en évidence un matériau  $Li_{1.43}[Fe_{4.43}^{II}Fe_{0.57}^{III}(HPO_3)_6] \cdot 1.5H_2O$  qui se rapproche de notre matériau, le phosphite de titane (III) et l'ont étudié comme un matériau de cathode pour les batteries rechargeables lithium-ion. Ils ont cependant démontré une faible activité électrochimique. Un autre composé, le phosphite de Fer (III)  $(LiFe(HPO_3)_2)$ , similaire au phosphite de titane (III)  $[Ti_2(HPO_3)_3]$ , mais de structure cristalline différente, a été synthétisé par voie solide, par **A. Choudhury et coll.** (*Inorganic Chemistry* 2015; 54 ; 13). Ces auteurs ont démontré que cette phase de structure tétragonale est électrochimiquement active par rapport à l'intercalation de l'ion lithium ( $Li^+$ ) et peut être utilisée comme matériau cathode pour les batteries lithium ion. La capacité spécifique qu'ils ont obtenue reste cependant

faible. Ce sont les seuls cas où les phosphites ont vu leur application comme matériau d'électrode dans ce type de batteries. Les phosphites étudiés dans les batteries rechargeables lithium-ion sont sous forme organique. Ils ont été utilisés comme additifs dans les électrolytes en jouant le rôle de stabilisateur permettant une meilleure sécurité d'utilisation. Mais le composé  $Ti_2(HPO_3)_3$  ne fait partie ni de ces additifs ni des matériaux d'électrode pour batteries quelque soit leur type. Il est à préciser que ces composés n'ont jamais été utilisés comme anode dans les batteries.

***Le brevet « NON AQUEOUS ELECTROLYTE COMPRISING TRIMETHYLSILYL PHOSPHITE FOR Li-SECONDARY BATTERY AND Li SECONDARY BATTERY THERE BY».***

Ce brevet a trait à l'utilisation d'un électrolyte non aqueux, comprenant du trimethylsilyl phosphite, pour les batteries rechargeables. Ce brevet reste tout de même une étude pour améliorer les performances électrochimiques de la batterie en termes de cyclabilité, de charge et de décharge en utilisant les phosphites comme additifs dans les électrolytes non aqueux.

***Le brevet «BATTERY ELECTROLYTE SOLUTIONS CONTAINING AROMATIC PHOSPHITE COMPOUNDS».***

Ce brevet a fait l'objet d'une application des phosphites organiques dans les batteries lithium ion. Il reste tout de même limité à l'utilisation de ces composés comme additif dans les électrolytes non aqueux, pour des mesures de sécurité complémentaires. De tels additifs permettent de garantir à l'électrolyte une bonne stabilité thermique.

La présente invention concerne la synthèse d'un nouveau matériau, le phosphite de titane (III)  $[Ti_2(HPO_3)_3]$ , qui n'existait pas auparavant dans la littérature. Ce nouveau matériau  $Ti_2(HPO_3)_3$  cristallise dans un système hexagonal, groupe d'espace  $P6_3/m$ . La structure cristalline de ce matériau est construite à partir des octaèdres distordus ( $TiO_6$ ) et des tétraèdres ( $HPO_3$ ). Dans ces tétraèdres le phosphore est entouré par trois atomes d'oxygène et un atome d'hydrogène, d'où l'existence de la liaison H-P. Chaque deux octaèdres ( $TiO_6$ ) partagent une arête formée par deux atomes d'oxygène. Cette association donne lieu à un réseau tridimensionnel compact, présentant des tunnels le long des axes cristallographiques a et b; ce qui lui confère la propriété d'accueillir différents ions.

Une étude par spectroscopie infrarouge, réalisée au sein de notre laboratoire, a montré la présence de la bande de vibration caractéristique des phosphites à  $2442 \text{ cm}^{-1}$ . La fréquence de vibration de cette bande a été confirmée par la spectroscopie Raman. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres chercheurs sur les phosphites.

En effet, les propriétés structurales susmentionnées font de ce matériau un candidat potentiel qui pourrait voir son application dans plusieurs domaines de stockage de l'énergie, mais probablement dans tout autre domaine où les matériaux d'insertion sont requis. Toutefois, ce matériau reste fortement applicable pour l'anode des batteries rechargeables au lithium ou au sodium. Nous estimons que la charge du phosphore dans les phosphites réduite par rapport à celle des phosphates, permettra probablement une différence importante de potentiel entre l'anode et la cathode. Ceci procurerait au système une densité d'énergie élevée.

Dans le but d'améliorer les performances électrochimiques de  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$ , deux volets feront l'objet de la suite de ces travaux de recherches. Le premier volet consiste au dopage de ce matériau par une variété de métaux de transition. Dès lors, l'incorporation de tels éléments peut diminuer la température de synthèse, et par conséquent réduire le coût de production. Dans le cadre du deuxième volet, on mettra le point sur la synthèse des matériaux composites avancés avec le graphène.

D'autres matériaux de type  $\text{M}_2(\text{HPO}_3)_3$  (avec  $\text{M} = \text{Fe}, \text{V}, \dots$ ) sont également étudiés ainsi que leurs composites avec le graphène.

#### **Description technique :**

Pendant les dernières années, de nombreux travaux de recherche ont été menés sur les phosphates, en raison de la diversité croissante de leurs domaines d'application à titre d'exemple la catalyse, l'adsorption, le magnétisme.

Plus récemment, et suite à un petit changement au niveau de la synthèse, plusieurs chercheurs en science des matériaux ont réussi à introduire le groupement phosphite  $(\text{HPO}_3)^{2-}$  comme unité formulaire au lieu des tétraèdres  $(\text{PO}_4)^{3-}$  dans les phosphates. Avec cette alternative, de nouveaux matériaux présentant des propriétés importantes ont été élaborés, en particulier la propriété d'échange ionique.

La présente invention constitue une application de cette nouvelle famille des matériaux comme électrode négative pour les batteries lithium ion.

Dans ce cas, la synthèse de  $Ti_2(HPO_3)_3$  s'est faite par voie hydrothermale, qui a été choisie notamment en raison de son aptitude au transfert industriel. Le procédé consiste à mettre en proportions stœchiométriques l'acide phosphoreux à très haute pureté et un précurseur de titane dans une chemise en téflon de 23 ml. Une quantité adéquate de l'acide oxalique (agissant comme agent réducteur) est ajoutée au mélange avant de porter l'autoclave à  $180^\circ C$  pendant 72 heures. Cet agent a pour rôle de maintenir le métal sous sa faible valence ( $Ti^{3+}$ ) et d'empêcher l'oxydation des phosphites aux phosphates. Des cristaux de couleurs rouge foncé ont été séparés par filtration.

Les résultats des données cristallographiques de diffraction des rayons X sur monocristal, les positions atomiques et les facteurs de déplacements atomiques sont regroupés respectivement dans le tableau 1 (données cristallographiques), le tableau 2 (positions atomiques) et le tableau 3 (facteurs de déplacements atomiques).

Le nouveau matériau  $Ti_2(HPO_3)_3$  cristallise dans un système hexagonal, groupe d'espace  $P6_3/m$ . La structure cristalline de ce matériau est construite à partir des octaèdres distordus ( $TiO_6$ ) et des tétraèdres ( $HPO_3$ ). Dans ces tétraèdres le phosphore est entouré par trois atomes d'oxygènes et un atome d'hydrogène, d'où l'existence de la liaison H-P. Chaque deux octaèdres ( $TiO_6$ ) partagent une arête formée par deux atomes d'oxygènes. Cette association donne lieu à un réseau tridimensionnel compact, présentant des tunnels le long de l'axe cristallographique a (figure 1) et de l'axe cristallographique b (figure 2), ce qui lui confère la propriété d'accueillir différents ions.

L'observation par microscopie électronique à transmission MET (figure 3, image MET) a montré des particules d'aspect arrondi mais qui dévoile une forme hexagonale apparente sur certaines particules isolées.

La bande de vibration [ $\gamma(P-H)$ ] et la bande de déformation [ $\delta(P-H)$ ] caractéristiques des phosphites ont été observées par spectroscopie infrarouge, respectivement à  $2442\text{ cm}^{-1}$  et  $1070\text{ cm}^{-1}$  (figure 4, spectre noir). Cette bande a disparu après traitement thermique à  $900^\circ C$  (figure 4, spectre rouge). Ce traitement donne aussi naissance à une nouvelle bande située à  $740\text{ cm}^{-1}$ . Ce changement est probablement dû à une oxydation des phosphites aux phosphates. Un gain de masse observé par analyse thermogravimétrique (ATG) confirme

le passage des phosphites aux phosphates à partir de 600 °C dû probablement à la présence de l'oxygène (figure 5).

Les bandes correspondantes aux modes de vibration asymétrique [ $\gamma_{as}(\text{PO}_3)$ ] et du mode de vibration symétrique [ $\gamma_s(\text{PO}_3)$ ] du groupement ( $\text{PO}_3$ ) sont respectivement observées aux alentours de  $1177 \text{ cm}^{-1}$  et  $965 \text{ cm}^{-1}$ . Les modes de déformations symétriques et asymétriques de ce groupement sont situés à  $538 \text{ cm}^{-1}$  et  $463 \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Le spectre Raman a été enregistré entre  $200\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$  (figure 6). Il paraît clair que les bandes caractéristiques des modes de vibrations et de déformations des ions phosphites ( $\text{HPO}_3$ )<sup>2-</sup> ont été reconfirmées. Ces résultats sont similaires à ceux que l'on trouve dans la littérature concernant les phosphites en générale.

## REVENDEICATIONS :

1. Nouveau matériau appartenant à la famille des phosphites inorganiques, le phosphite de titane avec ou sans dopage, caractérisé en tant que le dit matériau est anode pour les batteries rechargeables et que sa formule chimique est :



Avec  $x=0$ ,  $[\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{HPO}_3)_3]$  est  $[\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3]$ ,

2. Nouveau matériau  $[\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3]$  selon les revendications 1, caractérisée en ce qu'il cristallise dans un système hexagonal, groupe d'espace  $P6_3/m$ , structure construite à partir des octaèdres distordus ( $\text{TiO}_6$ ) et des tétraèdres ( $\text{HPO}_3$ ) selon la figure 7,

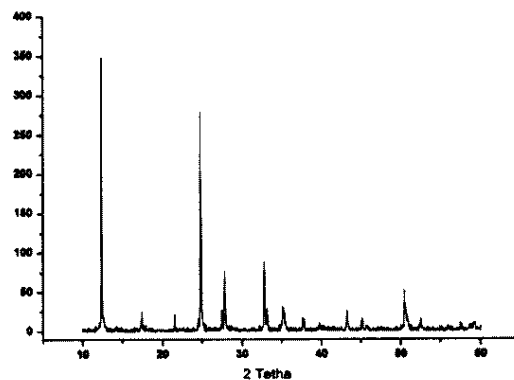


Figure 7

3. Nouveau matériau  $[\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3]$  selon la revendication 1 et 2, caractérisé en ce que son réseau cristallin présente des tunnels le long des axes cristallographiques a et b, permettant l'insertion de différents ions selon les figures 1 et 2,
4. Nouveau matériau selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce qu'il insère des ions lithium  $\text{Li}^+$  lorsqu'il est testé en tant que matériau actif dans une encre d'électrode d'une cellule électrochimique lors du cyclage galvanostatique selon la figure 8,

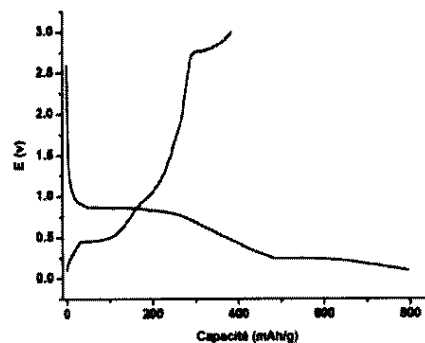


Figure 8

5. Nouveau matériau selon la revendication 4, caractérisé en ce que son application comme matériau anode pour les batteries lithium-ion ou sodium-ion,



6. Procédé de synthèse du nouveau matériau selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le phosphite de titane, synthétisé par voie hydrothermale, consiste à mettre en proportions stœchiométriques l'acide phosphoreux et le précurseur de titane avec ajout de 0.28 M d'acide oxalique comme agent réducteur, dans une chemise en téflon de 23 ml d'un autoclave d'acier inoxydable porté à 180°C pendant 72 heures,
7. Procédé de synthèse du nouveau matériau selon les revendications 1, 2 et 6, caractérisé en ce que les dopants M qui sont V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Sn, Si, dans une proportion x variant de 0 à 1 pour obtenir le matériau  $[Ti_{2-x}M_x(HPO_3)_3]$ ,
8. Procédé de synthèse du nouveau matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il s'oxyde suite à un traitement thermique, en présence d'oxygène, et se transforme à un phosphate. La dite transformation est caractérisée par un gain de masse à partir de 600°C.

**Annexe****Tableau 1**

Formule chimique	Ti <sub>2</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Masse molaire	392.30
Système cristallin, groupe d'espace	Hexagonal, P6 <sub>3</sub> /m
a, c (Å)	14.2903 (3), 7.2991 (2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1290.87
Z	4
Type de radiation	Mo Kα
μ (mm <sup>-1</sup> )	7.52
Diffractomètre	Bruker X8 APEX

**Tableau 2**

	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>Ueq</i>
Ti1	0.02098 (3)	0.67981 (3)	0.43743 (5)	0.01128 (9)
P1	-0.07136 (6)	0.78391 (6)	0.75000	0.00896 (13)
P2	-0.10708 (6)	0.48167 (6)	0.75000	0.00949 (14)
P3	0.21688 (6)	0.77213 (7)	0.75000	0.01033 (14)
O6	-0.06477 (21)	0.40122 (19)	0.75000	0.01432 (41)
O1	-0.19480 (19)	0.70474 (20)	0.75000	0.01368 (40)
O3	0.26007 (20)	0.89527 (19)	0.75000	0.01361 (19)
O2	-0.02094 (14)	0.77269 (14)	0.57577 (25)	0.01739 (32)
O5	-0.07470 (16)	0.54628 (15)	0.57570 (26)	0.01938 (34)
O4	0.15561 (15)	0.72124 (15)	0.57577 (26)	0.01854 (33)
H3	0.31285 (317)	0.76061 (317)	0.75000	
H2	-0.22321 (317)	0.42261 (317)	0.75000	
H1	-0.05825 (320)	0.89133 (317)	0.75000	

Tableau 3

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Til	0.01473 (17)	0.01162 (16)	0.00766 (14)	0.00014 (11)	0.0001 (12)	0.00672 (13)
P1	0.01128 (3)	0.00823 (28)	0.00805 (29)	0	0	0.00539 (24)
P2	0.0091 (29)	0.00946 (29)	0.00869 (3)	0	0	0.00373 (24)
P3	0.01175 (31)	0.01381 (32)	0.00796 (29)	0	0	0.00828 (26)
O6	0.02452 (114)	0.01512 (97)	0.00822 (87)	0	0	0.01359 (9)
O1	0.01144 (9)	0.01891 (103)	0.0083 (86)	0	0	0.00579 (81)
O3	0.01712 (1)	0.01233 (9)	0.00859 (86)	0	0	0.00527 (81)
O2	0.01923 (75)	0.01944 (75)	0.01422 (75)	-0.00094 (59)	0.00621 (6)	0.01022 (63)
O5	0.02532 (85)	0.01783 (75)	0.0158 (78)	0.00739 (62)	0.00284 (65)	0.01139 (68)
O4	0.02227 (79)	0.01987 (76)	0.01444 (75)	-0.00541 (62)	-0.00597 (62)	0.01125 (66)
H3	0.00001 (827)					
H2	0.00001 (834)					
H1	0.00001 (833)					

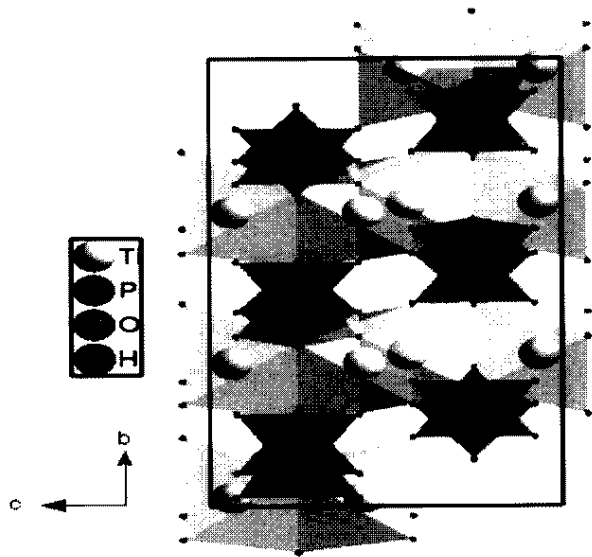


figure 1

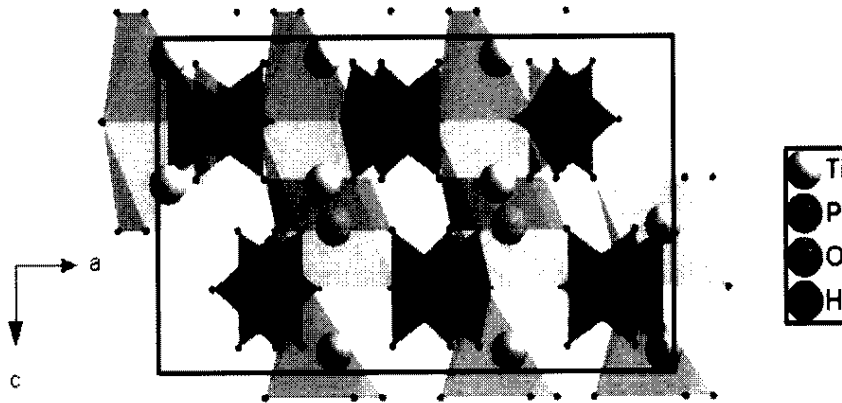


Figure 2



Figure 3

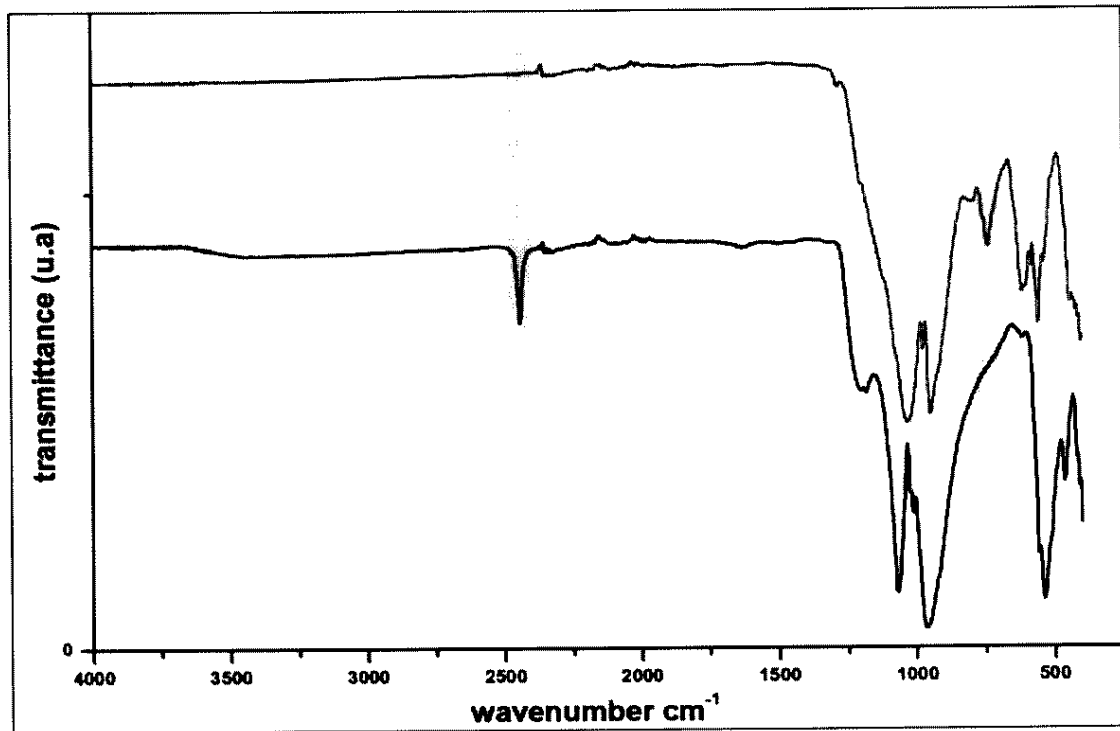


Figure 4

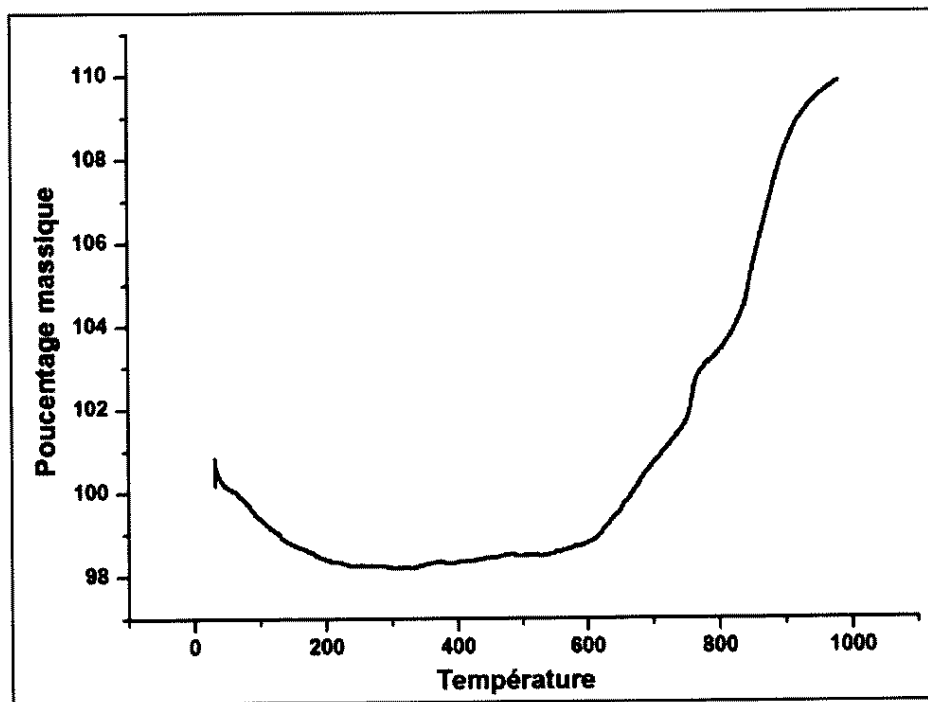


Figure 5

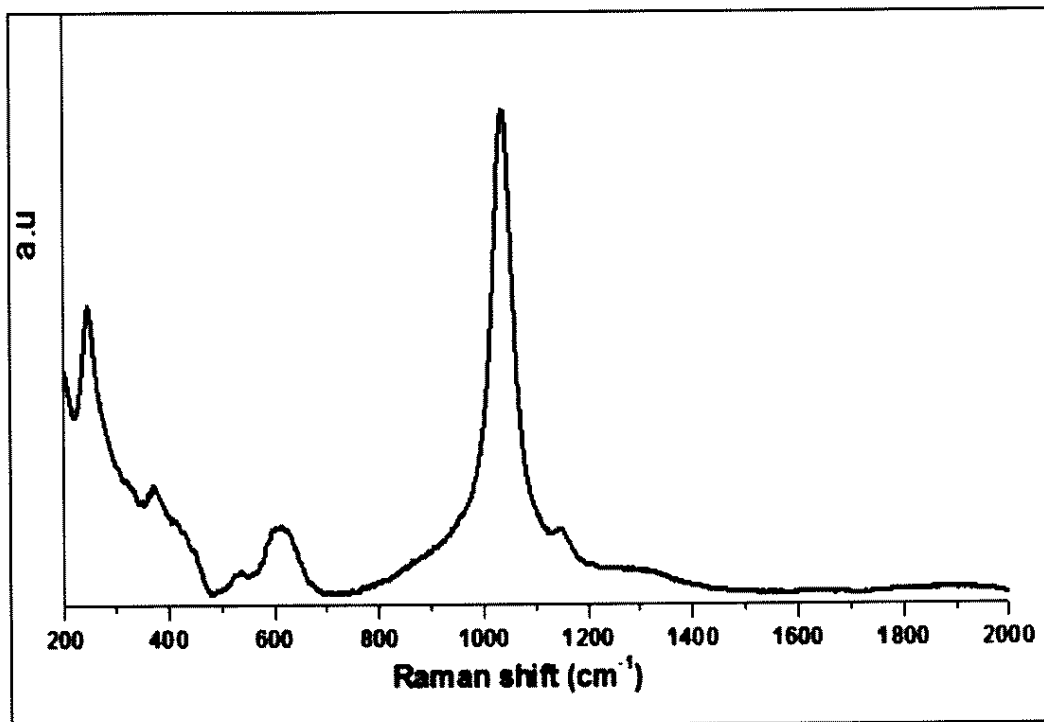
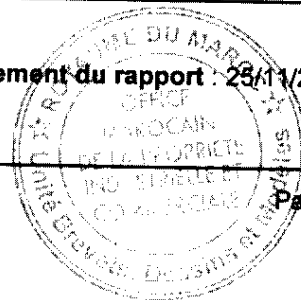


Figure 6



**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 38379	Date de dépôt : 04/09/2015
Déposant : UNIVERSITÉ MOHAMMED V DE RABAT	
Intitulé de l'invention : SYNTHÈSE D'UN NOUVEAU MATERIAU : PHOSPHITE DE TITANE $Ti_2(HPO_3)_3$	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents cités par l'examineur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document	
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 <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 28/11/2015
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	
Email : elkadiri@ompic.ma	



**Partie 1 : Considérations générales**

*Cadre 1 : base du présent rapport*

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

- Description  
5 Pages
- Revendications  
8
- Planches de dessin  
5 Pages

**Partie 2 : Rapport de recherche**

**Classement de l'objet de la demande :**

CIB : C01B25/37, C01B25/45, C01B25/163

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X A	CN103395800 ; JILIN UNIVERSITY ; 2013-11-20 Abrégé, Description (traduction machine), revendications	1-3, 4-8
A	EP2796407 ; ADVANCED LITHIUM ELECTROCHEMISTRY CO LTD ; 2014-10-29 Abrégé, description, revendications	1-8

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

-« 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  
 -« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
 -« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs  
 -« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté



**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité***Cadre 4 : Remarques de clarté*

L'objet des revendications 2 et 4 manque de clarté conformément à l'article 35 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13. Le texte des dites revendications contiennent des figures (Fig7 & Fig8)

*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 4-8	Oui
	Revendications 1-3	Non
Activité inventive (AI)	Revendications 4-8	Oui
	Revendications 1-3	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-8	Oui
	Revendications aucune	Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN103395800

D2 : EP2796407

**1. Nouveauté (N) :**

Le document D1 divulgue la synthèse de phosphite de titane (cas de  $x=0$  dans la présente demande, revendications 1, 7) par voie hydrothermale consistant à mélanger de l'acide phosphoreux et le précurseur de titane avec de l'acide hydrofluorique et une amine organique dans une chemise en téflon d'un autoclave d'acier inoxydable porté à 150°C à 200°C pour 2 à 7 jours.

Le document D1 ne décrit pas une quelconque utilisation du phosphite de titane comme matériau anode pour les batteries lithium-ion, ni le dopage de phosphite de titane.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-3 manque de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Et l'objet des revendications 4-8 remplit le critère de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive (AI) :**

Les revendications 1-3 manquent d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

il n'y a aucune incitation de l'état de l'art D1-D2 à l'homme de métier à utiliser le phosphite de titane comme anode dans les batteries de lithium, ni de doper ce matériau.

La revendication de procédé 6 prévoit l'utilisation de l'acide oxalique alors que le document D1 décrit l'utilisation de l'acide hydrofluorique et une amine organique dans la méthode de synthèse de phosphite de titane.

Donc l'objet des revendications 4-8 remplit le critère de l'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.