

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :  
**MA 40156 B1**

(51) Cl. internationale :  
**C01G 23/00; C01B 25/163**

(43) Date de publication :  
**31.12.2020**

---

(21) N° Dépôt :  
**40156**

(22) Date de Dépôt :  
**21.04.2017**

(71) Demandeur(s) :  
**Université Mohammed V Rabat, Avenue des Nations Unies, Agdal, bp 8007 NU Rabat, 10000 (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**Cherkaoui El Moursli ; Lallaoui Abdelfettah ; Edfouf Zineb ; Saadoune Ismael ; Abd-Lefdil Mohammed**

(74) Mandataire :  
**KARTIT ZAID**

---

(54) Titre : **Nouveau matériau composite Ti<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/Graphène pour batteries**

(57) Abrégé : La présente invention concerne le nanocomposite Tiz(HP03h/graphène synthétisé par voie hydrothermale. Le Ti<sub>2</sub>(HP03h/graphène est le premier composite qui associe un matériau appartenant à la famille phosphite au graphène. Le composé Ti<sub>2</sub>(HP03)<sub>3</sub> a été découvert pour la première fois par notre équipe, dans une approche visant à chercher des anodes à faible potentiel pour les batteries lithium-ion. Le phosphite de titane est électrochimiquement actif vis à vis du lithium. L'introduction du graphène dans le composé Tiz(HP03)<sub>3</sub> (nanocomposite Tiz(HP03)<sub>3</sub>/graphène) a amélioré ses performances électrochimiques en tant qu'électrode négative pour les batteries lithium-ion.

**Abrégé :**

La présente invention concerne le nanocomposite  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$ /graphène synthétisé par voie hydrothermale. Le  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$ /graphène est le premier composite qui associe un matériau appartenant à la famille phosphite au graphène. Le composé  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$  a été découvert pour la première fois par notre équipe, dans une approche visant à chercher des anodes à faible potentiel pour les batteries lithium-ion. Le phosphite de titane est électrochimiquement actif vis à vis du lithium. L'introduction du graphène dans le composé  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$  (nanocomposite  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$ /graphène) a amélioré ses performances électrochimiques en tant qu'électrode négative pour les batteries lithium-ion.

|

**Titre : Nouveau matériau composite  $Ti_2(HPO_3)_3$ /Graphène application comme anode pour batteries lithium-ion.**

### **Description**

La présente invention concerne la synthèse d'un nouveau matériau nanocomposite  $Ti_2(HPO_3)_3$ /graphène [ $Ti_2(HPO_3)_3/G$ ] et de son application comme anode pour les batteries lithium-ion. Tout récemment, nos travaux ont été axés sur le phosphite de titane  $Ti_2(HPO_3)_3$  [F. Cherkaoui El Moursli et coll, (2015) N°38379 OMPIC, WO2017039427 (A1) — 2017-03-09]. D'une part, le choix du composé à base de titane comme alternative au graphite conventionnellement utilisé dans les batteries Li-ion, a été basé sur son potentiel élevé afin d'éviter les réactions parasites avec l'électrolyte. D'autre part, l'utilisation des phosphites au lieu des phosphates permet de changer l'environnement du phosphore comme il est montré dans l'unité asymétrique de  $Ti_2(HPO_3)_3$  dont la représentation Ortep est donné sur le figure 1. En effet, dans les phosphites le groupement formulaire  $(HPO_3)^{2-}$  offre trois liaisons P-O et une liaison P-H, alors que les phosphates  $(PO_4)^{3-}$  sont sous forme de tétraèdres formés à partir de quatre liaisons P-O. La méthode de synthèse, l'étude structurale, les analyses spectroscopiques et morphologiques ainsi que les propriétés électrochimiques de cette phase comme électrode négative pour batterie lithium-ion ont été décrits dans ce brevet. Les tests électrochimiques prouvent que cette phase est active vis-à-vis de l'insertion/désinsertion des ions lithium.  $Ti_2(HPO_3)_3$  délivre une capacité de décharge au premier cycle de 795 mAh/g, correspondant à l'insertion de 11  $Li^+$  par unité formulaire. L'insertion se produit à deux stades différents : le premier irréversible correspondant à la formation de la couche passivante SEI, et le deuxième stade réversible, impliquant le potentiel redox  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$  à 0.26/0.44 V, délivrant une capacité de 290 mAh/g qui correspond à 4,5 ions lithium par mole de  $Ti_2(HPO_3)_3$ . Ce plateau n'est pas complètement réversible. Seulement deux ions lithium sont échangés durant le cyclage suivant la réaction rédox :  $Ti_2(HPO_3)_3 + 2Li^+ + 2e^- \leftrightarrow Li_2Ti_2(HPO_3)_3$  fournissant une capacité théorique de 136,65 mAh/g. [A. Lallaoui et coll. CrystEngComm, accepté en cours de publication]

Cependant, ce matériau présente une perte de capacité importante lors du cyclage électrochimique. Ce constat pourrait être attribué à une forte variation volumique du

matériau lors du processus lithiation/délithiation. L'hypothèse d'améliorer les performances électrochimiques de ce matériau a été avancée dans ce travail.

Une des solutions consistait à synthétiser un matériau composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$ . En effet, le composé  $Ti_2(HPO_3)_3$  présente une structure tridimensionnelle permettant au graphène de se fixer à la surface et, par conséquent, de renforcer la conductivité ionique et électronique de ce matériau et diminuer la polarisation de l'électrode durant le cyclage électrochimique.

Par rapport aux autres sources de carbone, le graphène peut être considéré comme étant une alternative potentielle aux additifs conventionnels tels que le noir du carbone et l'enrobage avec du carbone (carbon coating). Les raisons à cela sont les propriétés uniques de ce matériau. Le graphène présente une mobilité électronique de l'ordre de  $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ , une diffusivité des ions lithium de  $10^{-7}$  à  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ , une large surface spécifique  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  et possède de bonnes stabilités thermique et chimique [K.I Bolotin et coll, *solid state commun.*, 2008,146, 351].

Par sa structure particulière en nid d'abeille, et sa forme de couches bidimensionnelles macromoléculaire d'atomes de carbone, le graphène possède une conductivité électronique excellente. Cela est dû au fait que dans un feuillet de graphène, les atomes ont une hybridation  $sp^2$  avec une distance C-C de l'ordre de  $1,42 \text{ \AA}$  [D.R. Cooper et coll, *ISRN Condensed, Matter Phys.*, 2012, 2012, Article ID 501686].

L'intérêt d'utiliser un matériau composite a été largement prouvé dans la littérature. Par exemple, le travail réalisé par Z. Edfouf et al. (Z. Edfouf, *Étude de nouveaux matériaux composites de type Si/Sn Ni/Al/C pour électrode négative de batteries lithium ion*, 2011, *theses.fr*) montre clairement que le mélange de plusieurs éléments permet un meilleur comportement électrochimique vis à vis du lithium. Cette amélioration est due principalement aux effets tampons que chaque élément apporte aux autres pour diminuer les effets de changement de volume lors du cyclage. De plus, l'effet de la nanostructuration permet de multiplier les interfaces sur lesquelles le lithium réagit et par conséquent d'améliorer la cinétique électrochimique.

Hyuk Son et coll. (*nat. commun.*, 2015, 6, 9397) ont mis en place le premier prototype de la batterie lithium-ion sur la base d'une anode contenant le composite

silicium/graphène. Ils ont démontré que la croissance des feuillets de graphène sur des nanoparticules de silicium permet d'accommoder les expansions de volume, et par conséquent, résoudre les problèmes de sécurité et maintenir l'intégrité de l'électrode. Par ailleurs, de nombreuses recherches ont été menées sur les composites de graphène comme matériaux d'électrodes pour batteries lithium-ion. Dans la plupart des cas, les résultats des composites avec ce matériau bidimensionnel ont été remarquables. Des travaux [Y. Huang et coll, *J. Power Sources.*, 2015, 284 , 236-244] et [F. Fathollahi J. *Alloys Compd.* 2015, 627 , 146-152] principalement axés sur l'électrode positive de la batterie lithium-ion ont montré que, par comparaison avec la phase pure  $\text{LiFePO}_4$ , le composite  $\text{LiFePO}_4/\text{graphène}$  présente une meilleure cyclabilité et possède une bonne tenue au cyclage à des régimes élevés.

Dans la littérature, les matériaux phosphites malgré les nombreux efforts déployés au niveau de leur synthèse, leurs propriétés électrochimiques ont reçu peu d'attention. Parmi ceux étudiés dans le stockage électrochimique, il y a les phosphites inorganiques utilisés comme matériaux cathode pour les batteries lithium-ion et les phosphites organiques utilisés comme additifs dans les électrolytes jouant le rôle de stabilisateurs permettant une meilleure sécurité d'utilisation.

Le matériau,  $[\text{Li}_{1.43}\text{Fe}_{4.43}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.57}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_6 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}]$ , étudié comme matériau cathode pour les batteries lithium-ion a montré une faible activité électrochimique avec une capacité spécifique de 12 mAh/g [U. C. Chung et coll, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 4317-4330]. Il en est de même pour les matériaux  $\text{LiFe}(\text{HPO}_3)_2$  [H. Y. Asl, A. Choudhury, *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 6566-6572] et  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3\text{Cl}$  [H. Y. Asl et coll, *Mater. Chem. A.*, 2015, 3, 7488-9497]. Leurs capacités fournies restent néanmoins très faibles et nécessitent encore des améliorations.

Ainsi, très peu d'études ont concerné l'utilisation des phosphites inorganiques en tant que matériaux d'électrode. Il est à préciser qu'aucun autre matériau phosphite n'a été utilisé comme électrode négative (anode) sauf le travail breveté par notre équipe cité antérieurement (F. Cherkaoui El Moursli et coll, (2015) N°38379 OMPIC, WO2017039427 (A1) — 2017-03-09). De plus, les composites phosphites inorganiques n'ont jamais été utilisés comme matériaux d'électrode cathode ou anode.

Le brevet (**flame-resistant electrolyte for rechargeable lithium secondary batteries and rechargeable lithium secondary battery including the same** Shin Kyo Min [Kr]; Lee Sang Heon [Kr]; Koh Ki Seok [Kr]; Choi Nam Soon [Kr]; Hong Sung You [Kr]; Song Young Min [Kr]; Shin Dong Seon [Kr]; Kim Choon Ki [Kr] + (Shin Kyo Min, ; Lee Sang Heon, ; Koh Ki Seok, ; Choi Nam Soon, ; Hong Sung You, ; Song Young Min, ; Shin Dong Seon, ; Kim Choon Ki US2017018806 (A1) — 2017-01-19) concerne des additifs stabilisateurs d'électrolyte à base de sels de lithium et de solvant carbonate, pour batteries lithium-ion. Ces additifs formés d'un composé phosphazène fluoré et d'un composé phosphite réduisent la volatilité du solvant organique et empêche l'inflammabilité. En plus il permet une meilleure durée de vie de la batterie et un meilleur comportement des matériaux d'électrode en formant un film protecteur sur ces électrodes inhibant ainsi les réactions avec l'électrolyte et ce même à des températures et des tensions élevées.

Le brevet (**Highly safe electrolyte of lithium battery, XUE SHIKAI + (XUE SHIKAI) CN104393341 (A) — 2015-03-04**) traite d'une application d'électrolyte constitué de phosphite triméthyl comme retardateur de flamme, de carbonate de propylène comme solvant organique et de  $\text{LiPF}_6$  comme sel de lithium. Cet électrolyte permet une bonne stabilité électrochimique et thermique grâce à la compatibilité avec les électrodes et sa faible viscosité.

De même, le brevet (**Non-aqueous electrolyte for lithium-ion batteries and corresponding lithium-ion battery thereof** Shi Qiao [Cn]; Hu Shiguang [Cn] + (Shi, Qiao, ; Hu, Shiguang) WO2014117421(A1) – 2014-08-07) fait l'objet de l'utilisation d'éther de phosphite comme solvant additif permettant la formation d'un film passivant nommée SEI sur la surface des électrodes. Il permet d'éviter la décomposition avancée des molécules de solvant et par conséquent d'augmenter la durée de vie de la batterie et son fonctionnement à haute température.

Cependant, les phosphites cités dans les trois derniers brevets sont des phosphites organiques appliqués uniquement comme stabilisateurs d'électrolyte et non comme matériaux d'électrode.

La présente invention concerne la synthèse et l'application comme anode pour les batteries lithium-ion d'un nouveau matériau composite  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3/\text{G}$  qui n'existe pas

auparavant dans la littérature. Ce composite cristallise dans un système hexagonal, groupe d'espace  $P6_3/m$  comme le matériau  $Ti_2(HPO_3)_3$ . Sa structure tridimensionnelle contient des tunnels le long des trois directions cristallographiques a, b et c permettant au graphène de se fixer à sa surface.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a permis de déterminer le faible pourcentage (0,8 %) du graphène dans le composite.

Les images au microscope électronique à transmission montrent l'effet du graphène sur la taille des particules du composite. En effet, celles-ci sont plus petites que celle obtenues pour le composé  $Ti_2(HPO_3)_3$  seul. Cette nouvelle structure due à la présence du graphène a permis l'amélioration du comportement électrochimique de ce matériau.

D'autres matériaux de type  $Ti_{2-x}M_x(HPO_3)_3/G$  avec  $M= V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Sn, Si$  feront l'objet de la suite de ces travaux afin de tester leurs effets sur les performances électrochimiques comme anodes pour batteries Li-ion.

## **DESCRIPTION TECHNIQUE**

La présente invention constitue une application du nouveau matériau composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  comme électrode négative pour batterie lithium-ion. C'est la première étude sur un matériau composite qui contient une matrice phosphite associée au graphène. Le composé  $Ti_2(HPO_3)_3$  présente une structure tridimensionnelle permettant au graphène de se fixer à sa surface et, par conséquent, de renforcer la conductivité ionique et électronique de ce matériau et diminuer la polarisation de l'électrode durant le cyclage électrochimique. Le graphène sujet de l'étude est préparé par réduction de l'oxyde de graphène par voie chimique. Ce choix de synthèse est motivé par deux raisons : un faible impact environnemental et un bas prix de production.

### **Synthèse du matériau composite**

Le nanocomposite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  a été préparé par voie hydrothermale, par la méthode dite « *one-step* », qui consiste à mélanger simultanément l'oxyde de graphène avec les précurseurs de  $Ti_2(HPO_3)_3$ .

L'oxyde de graphène a été synthétisé par voie chimique. La première étape du procédé consiste à préparer l'oxyde de graphite à partir du graphite naturel par la méthode de Hummers. Un mélange constitué d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  97 %) et d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$  85 %) dans les proportions ( $H_2SO_4 : (H_3PO_4 / 9 : 1)$ ) est ajouté à une mixture de 1,125g de graphite et 6,75 g du permanganate du potassium ( $KMnO_4$ ). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 30 minutes. La température est graduellement montée jusqu'à 50 °C. On laisse ensuite le mélange réagir sous agitation à cette température pendant 24 heures. Après refroidissement à l'ambiante, la solution est versée dans 600 ml de glace dans laquelle sont rajoutées 9 ml d'eau oxygénée. Le résidu solide via centrifugation est lavé par une solution d'acide chlorhydrique (5 % HCl) suivi d'eau distillée, puis séché à 70 °C pendant 14 heures. Une suspension d'oxyde de graphène aqueuse de 1 % de la masse de  $Ti_2(HPO_3)_3$  est préparée par l'ajout d'eau distillée et d'un traitement par ultrasons.

Le nanocomposite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  a été préparé par voie hydrothermale, par la méthode dite « *one-step* ». Cette méthode consiste à mélanger simultanément dans l'autoclave la suspension d'oxyde de graphène avec les précurseurs à des proportions stœchiométriques dont l'acide phosphoreux  $H_3PO_3$  et un précurseur de titane. Une quantité adéquate de l'acide oxalique y est rajoutée. L'autoclave est ensuite placée dans une étuve à 180 °C pendant 3 jours. L'acide oxalique a pour rôle de fournir une atmosphère réductrice, permettant à la fois d'empêcher l'oxydation des phosphites aux phosphates et d'assurer une réduction *in-situ* de l'oxyde de graphène pour avoir finalement le composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$ .

Le protocole expérimental de synthèse de  $Ti_2(HPO_3)_3$  est décrit dans le document F. Cherkaoui El Moursli et coll, (2015) N°38379 OMPIC, WO2017039427 (A1) — 2017-03-09]. La préparation à nouveau de  $Ti_2(HPO_3)_3$  au cours de ce travail est nécessaire pour pouvoir comparer ces propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques avec celles du composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$ .

### **Etude structurale et morphologique**

Sur le spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de graphène (figure 2 spectre du bas), un pic intense est observé pour l'angle de diffraction 10,12 °. Ce pic (001) est caractéristique de l'oxyde de graphène. Le spectre de diffraction de rayons X



(figure 2, spectre du haut) représente celui de l'oxyde de graphène réduit par l'acétate de sodium. La bosse large et de faible intensité qui apparaît aux alentours de  $\theta = 23,04^\circ$  est caractéristique du pic de graphène. Le réseau cristallin se brise après réduction de l'oxyde de graphène et par conséquent le degré de désordre augmente dans la structure du matériau [Zhaomeng Liu et coll, *J. Alloys Compd.* **2015**, **639**, **496-503**].

L'affinement Rietveld de la phase  $Ti_2(HPO_3)_3$  (figure 3) nous a permis d'obtenir les paramètres de maille suivants :  $a = 14,306 (1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,282 (1) \text{ \AA}$  et  $V = 1290,59(3) \text{ \AA}^3$  et confirme que la poudre synthétisée de  $Ti_2(HPO_3)_3$  cristallise dans le système hexagonal  $P6_3/m$ , avec des facteurs de fiabilité  $R_p = 11,9$ ,  $R_{wp} = 17,1$ ,  $R_{exp} = 7,27$ ,  $R_B = 2,63$ ,  $R_f = 2,69$  et  $\chi^2 = 5,51$ .

La structure tridimensionnelle de  $Ti_2(HPO_3)_3$  contient des tunnels le long des trois directions cristallographiques a et b (figure 4 et figure 5) et c (figure 6) permettant au graphène de se fixer à la surface du matériau. La diffraction de rayons X sur monocristal et la structure détaillée de  $Ti_2(HPO_3)_3$  ont été décrites dans le brevet [F. Cherkaoui El Moursli et coll, (2015) N°38379 OMPIC, WO2017039427 (A1) — 2017-03-09].

Sur le diffractogramme du composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  (figure 7) toutes les positions de Bragg sont indexées dans la phase hexagonale  $Ti_2(HPO_3)_3$ . Il n'existe toutefois aucun pic de diffraction du graphène à  $\theta \sim 25^\circ$ , et ce, dû à sa faible concentration dans le composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$ . De plus, le pic de l'oxyde de graphène à  $10,6^\circ$  n'apparaît pas, ce qui signifie que ce dernier a totalement été réduit. La faible concentration en graphène dans le composite n'a donc aucun effet sur la structure cristalline de  $Ti_2(HPO_3)_3$ .

Le composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  a été testé thermiquement par la technique d'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) (Figure 8), afin de déterminer son comportement vis à vis de la température et d'estimer la quantité du graphène contenu dans le composite. Sur la figure 8 sont représentées les courbes ATG du composé  $Ti_2(HPO_3)_3$  (figure 8, courbe rouge) et du composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  (figure 8, courbe noire).

La thermogravimétrie du composé  $Ti_2(HPO_3)_3$  montre un pourcentage de masse

constant à partir de la température ambiante jusqu'à 630 °C, indiquant une stabilité thermique dans cette zone de température. Au-delà, un premier gain de masse est observé et est dû à l'oxydation de  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{4+}$  suivi d'un deuxième gain de masse dû à l'oxydation du phosphite en phosphate (A. Lallaoui et coll. *CrystEngComm*, accepté en cours de publication).

Le composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  présente deux pertes de poids à environ 200 °C et à 390 °C. La première correspond à la libération des molécules d'eau physiquement et chimiquement adsorbées dans la surface du composite. La deuxième est attribuée à la combustion de graphène dans l'air [O. Benabdellah *Solid State Ionics*, **297**, (2016), 7-12]. Le taux de graphène calculé à partir de l'analyse de la courbe ATG est de 0,8 % du composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$ . Ce résultat est proche du pourcentage estimé directement à partir de la réaction qui donne une valeur de 1%.

Les images obtenues au microscopie électronique à transmission (MET) de la phase pure  $Ti_2(HPO_3)_3$  (figures 9) et du composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  (figures 10), ont montré que les particules du matériau composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  ont une plus petite taille en comparaison avec celles du composé  $Ti_2(HPO_3)_3$  seul. L'image MEB de  $Ti_2(HPO_3)_3$  montre des particules de taille irrégulière avec beaucoup d'agglomération. En revanche, les particules de  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  sont dispersées de façon plus homogène. Ainsi, il est clair que la présence du graphène améliore la morphologie de  $Ti_2(HPO_3)_3$  en empêchant la croissance des particules, ce qui confère un meilleur contact  $Ti_2(HPO_3)_3$ /électrolyte et réduit le chemin de diffusion des ions lithium. Ceci peut améliorer les performances électrochimiques.

### **Etude électrochimique**

Les électrodes de  $Ti_2(HPO_3)_3$  seul et  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  ont été préparées à partir d'un mélange de 75 % de la matière active, 15 % du noir de carbone et de 10 % du liant PVDF (polyvinylidène fluoride) dissous dans le solvant NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone). Le mélange est homogénéisé par broyage manuel en présence de l'acétone. La suspension est ensuite étalée sur une feuille de cuivre. Après découpage des électrodes sous forme cylindrique, les demi-piles sont assemblées en boîte à gants sous atmosphère d'argon. L'électrolyte utilisé est constitué d'un sel de lithium  $LiPF_6$

dissout dans les solvants organiques : (carbonate d'éthylène (EC): carbonate de diéthyle (DEC)) dans les proportions volumiques EC : DEC = 2 : 1.

Pour évaluer l'efficacité du composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$ , les tests du cyclage galvanostatique des piles de type bouton ayant comme matériaux actifs  $Ti_2(HPO_3)_3$  et  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  ont été effectués sous un régime de C/20 dans une fenêtre de potentiel [0.01 V – 3 V]. La phase  $Ti_2(HPO_3)_3$  délivre une capacité de décharge au premier cycle de seulement 795 mAh/g (F. Cherkaoui El Moursli et coll, (2015) N°38379 OMPIC, WO2017039427 (A1) — 2017-03-09), alors que le matériau composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  délivre une capacité de décharge au premier cycle de 940 mAh/g (figure 11). La capacité spécifique du composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  diminue à 524 mAh/g et 479 mAh/g lors du deuxième et troisième cycle respectivement, et se stabilise à 450 mAh/g pour les cycles suivants. En revanche, la capacité du matériau phosphite chute à 158 mAh/g dès le deuxième cycle. Cela pourrait être attribué à la dégradation de  $Ti_2(HPO_3)_3$  via la dissolution du titane et la perte de la matière active dans l'électrolyte.

La courbe du profile charge-décharge du composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  (figure 12) est caractéristique de la réversibilité d'insertion et désinsertion des ions lithium. Ce résultat est une conséquence directe de l'excellente conductivité électrique du graphène, même à une proportion de 0,8 % en masse. La synergie phosphite/graphène comme matériau d'anode pour batterie lithium-ion est donc attractive. Le composite  $Ti_2(HPO_3)_3/G$  présente un intérêt majeur pour le stockage électrochimique, et pourrait être un candidat potentiel pour l'électrode négative des batteries lithium-ion.

## REVENDEICATIONS :

1. Un matériau nanocomposite phosphite de titane(+III)/ graphène caractérisé en tant que le dit matériau est anode pour les batteries rechargeables et que sa formule est :  
 $Ti_2(HPO_3)_3$ /graphène.
2. Matériau nanocomposite  $Ti_2(HPO_3)_3$ /graphène selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il cristallise dans une structure caractérisée en ce que toutes les positions de Bragg sont indexées dans la phase hexagonale  $Ti_2(HPO_3)_3$ , groupe d'espace  $P6_3/m$ , structure construite à partir des octaèdres distordus( $TiO_6$ ) et des tétraèdres ( $HPO_3$ )
3. Nanocomposite  $Ti_2(HPO_3)_3$ /graphène selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la structure de  $Ti_2(HPO_3)_3$  contient des tunnels le long des trois directions cristallographiques permettant au graphène de se fixer à la surface du matériau.
4. Matériau nanocomposite  $Ti_2(HPO_3)_3$ /graphène selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce qu'il insère et désinsère lors du cyclage galvanostatique, des ions lithium  $Li^+$  en tant que matériau actif d'électrode inclu dans une encre de l'électrode négative de composition 75 % de la matière active( $Ti_2(HPO_3)_3$ /graphène, 15 % du noir de carbone (super P) et 10 % du liant PVDF (polyvinylidene fluoride) dissous dans le solvant NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)].
5. Nanocomposite  $Ti_2(HPO_3)_3$ /graphène selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il présente une bonne réversibilité d'insertion et désinsertion des ions lithium sous un régime de cyclage de C/20 dans une fenêtre de potentiel située entre 0,3 V et 2,5V .
6. Procédé de synthèse du nanocomposite  $Ti_2(HPO_3)_3$ /graphène selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la synthèse est faite par voie hydrothermale par la méthode dite *one-step* consistant à mélanger simultanément 3ml d'une suspension d'oxyde de graphène (10 mg dans 3 ml de  $H_2O$ ) avec une solution contenant 11 ml d'eau distillée, 81,17 mg d'acide phosphoreux, 17,64 mg d'acide oxalique et 23,71 mg de titane métallique dans une chemise en téflon de 23 ml d'un autoclave d'acier et portés à 180 °C pendant 72 heures.
7. Matériau composite  $Ti_2(HPO_3)_3$ /graphène selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il contient une proportion massique très faible de 0,8 % en graphène.

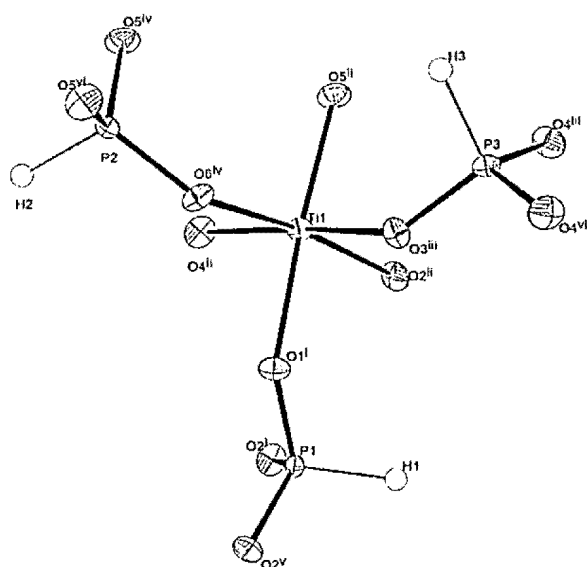


Figure 1

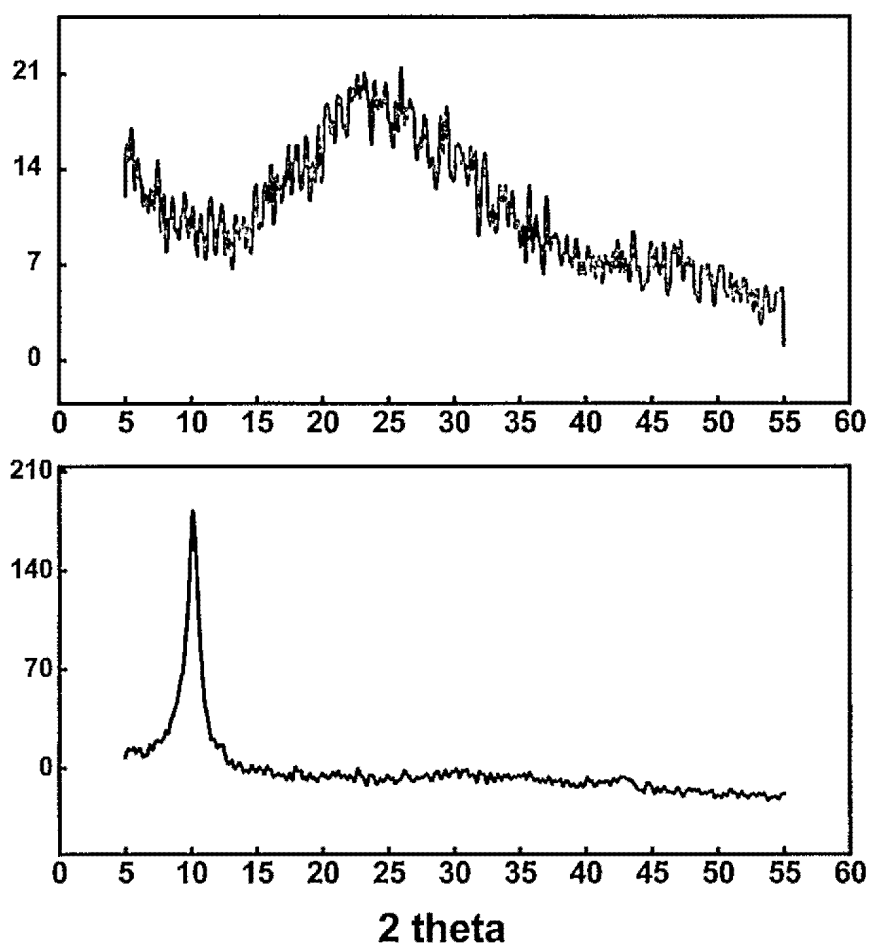


Figure 2

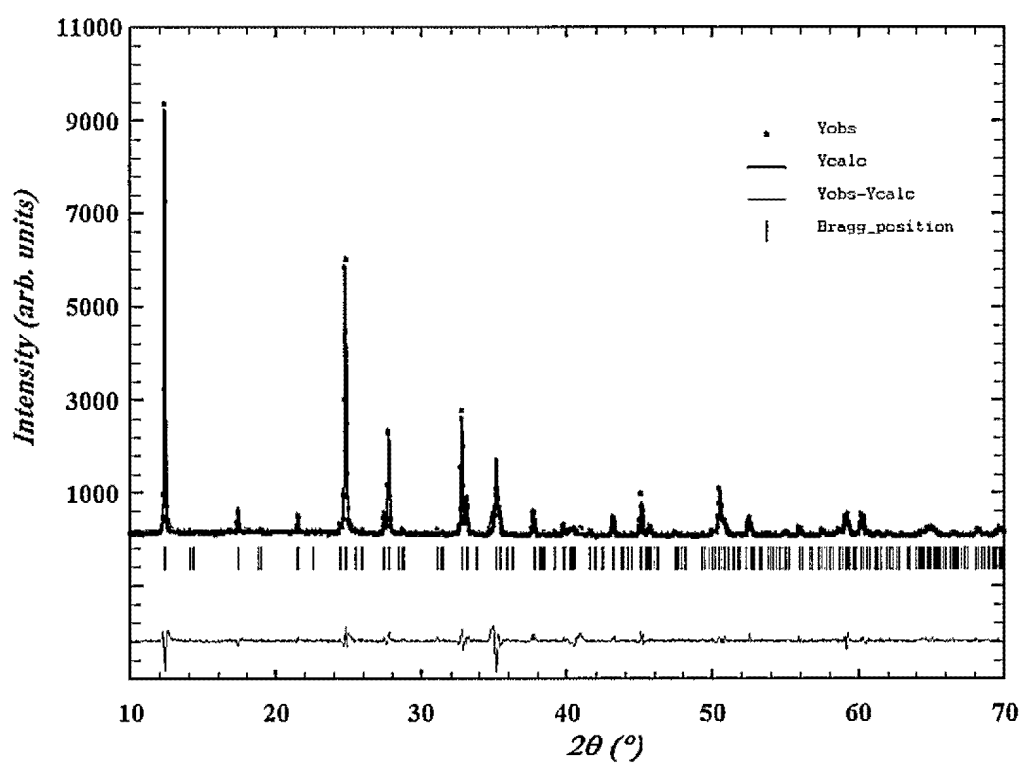


Figure 3

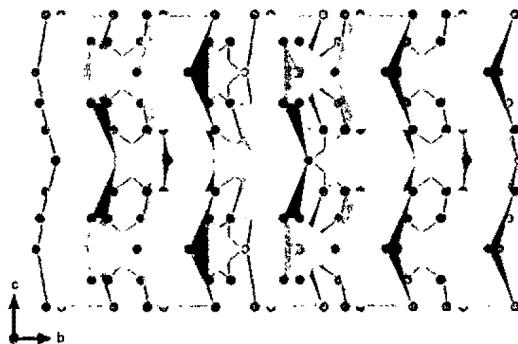


Figure 4

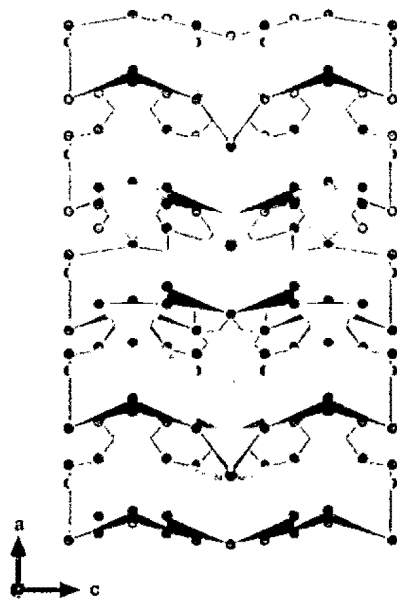


Figure 5

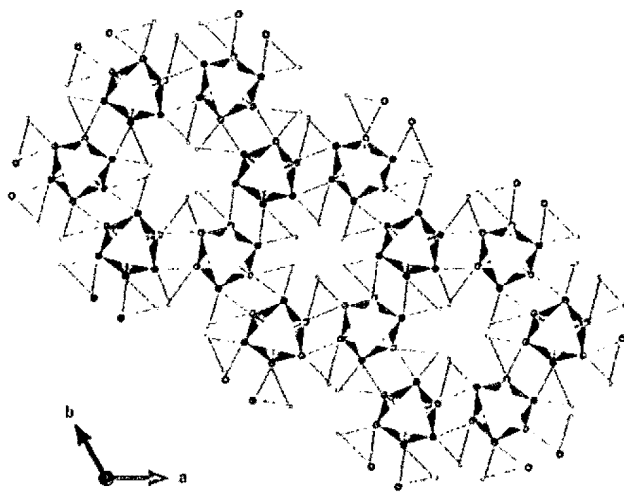


Figure 6

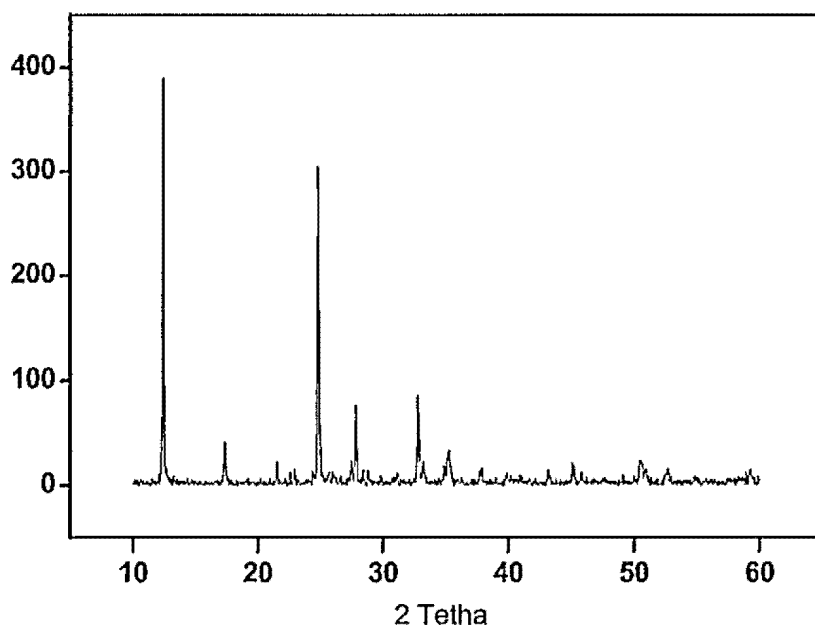


Figure 7

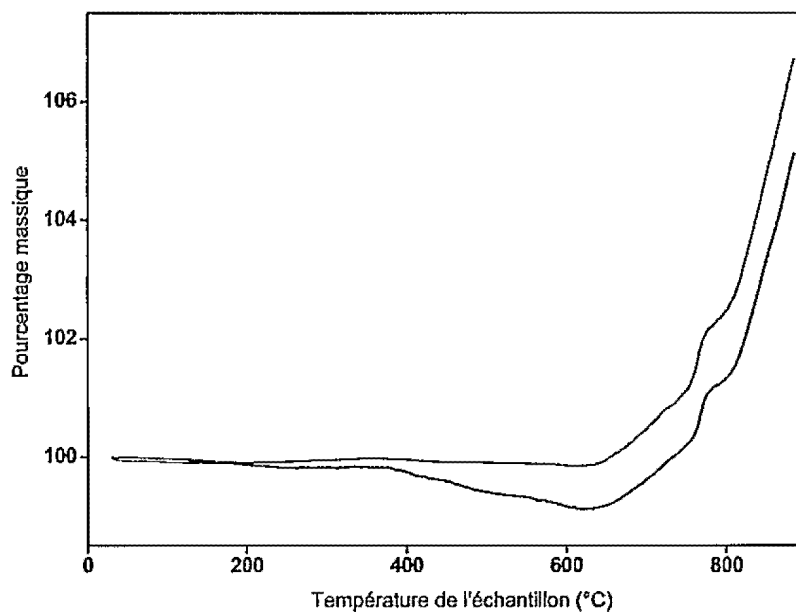


Figure 8



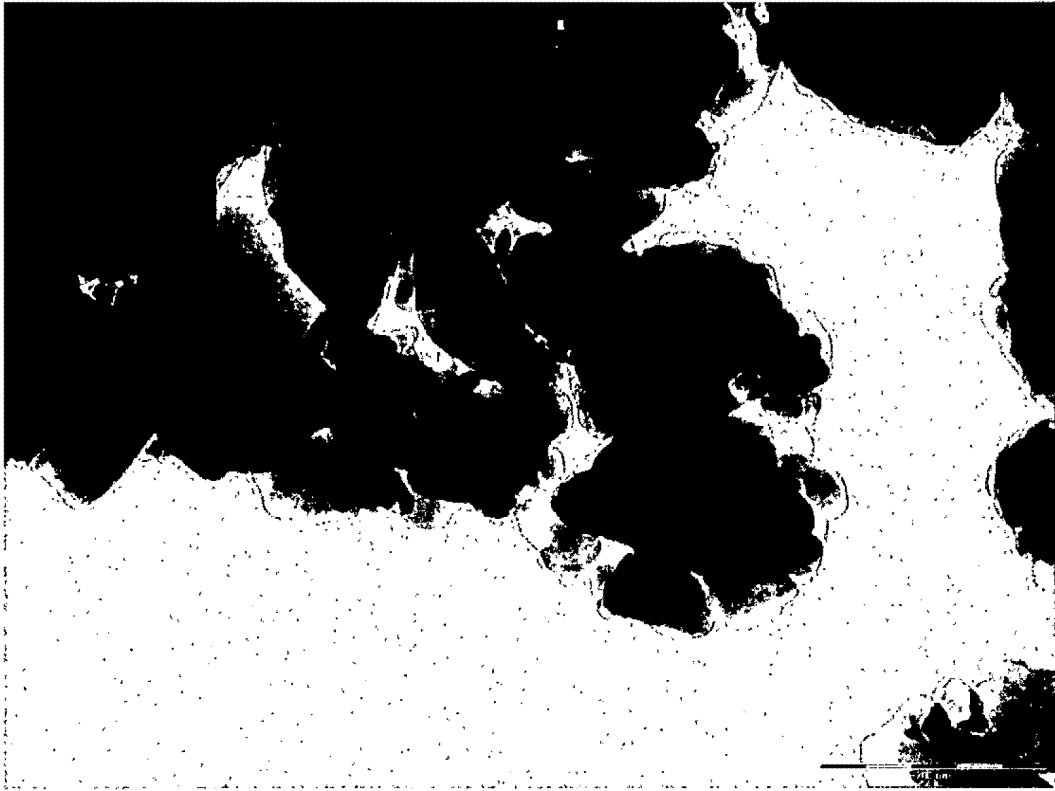


Figure 9

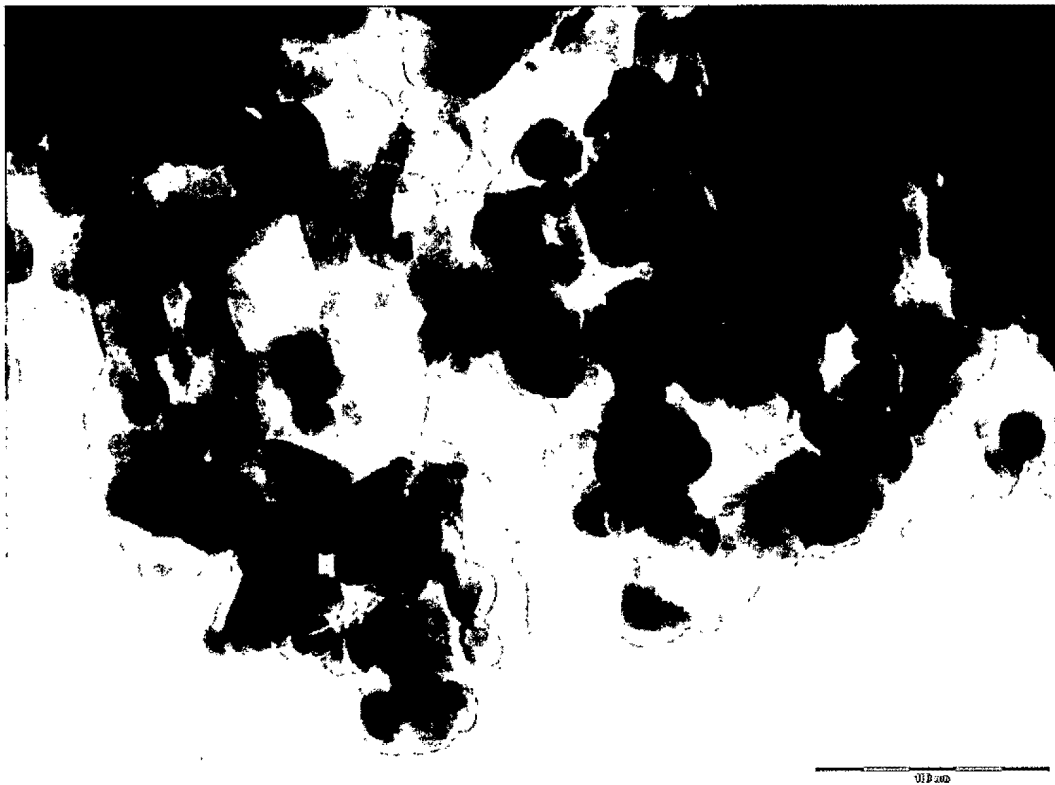


Figure 10

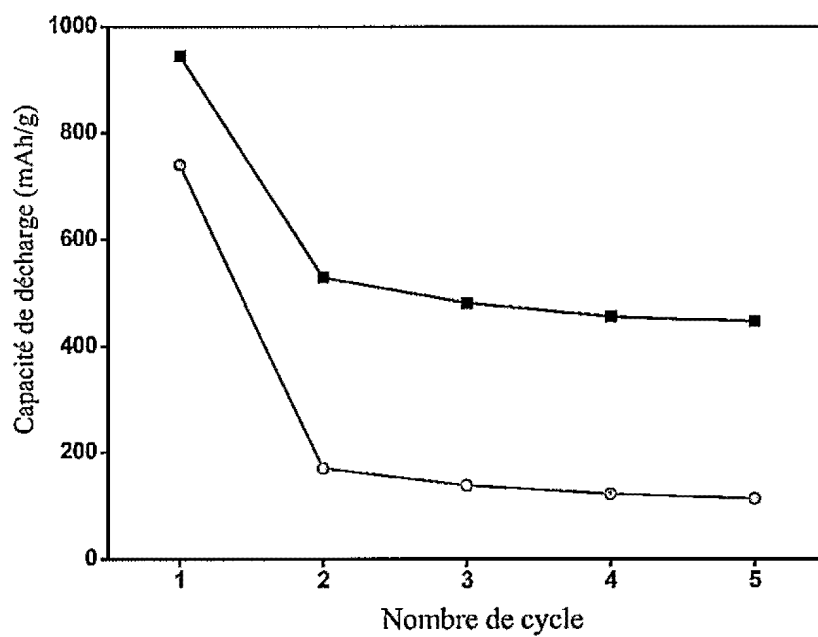


Figure 11

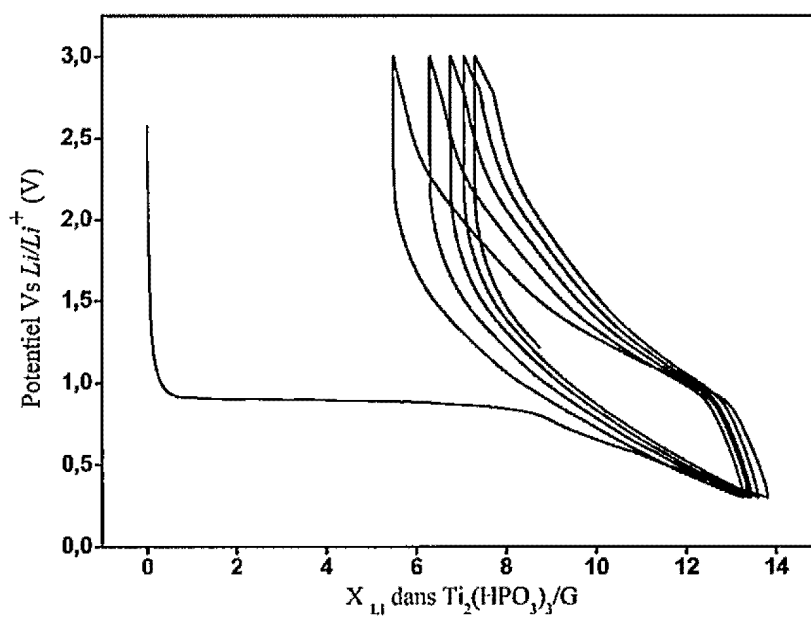


Figure 12



## 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 : 40156	Date de dépôt : 21/04/2017 ;
Déposant : Université Mohammed V Rabat	
Intitulé de l'invention : Nouveau matériau composite Ti <sub>2</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Graphène pour batteries	
<b>Classement de l'objet de la demande :</b>	
CIB : C 01B 25/163, C 01G 23/00	
CPC :	
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 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 29/08/2019
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  
1-7
- 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)
- Observations à l'encontre de la décision de rejet

## Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité

## Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 2-7	Oui
	Revendications 1	Non
Activité inventive	Revendications 2-7	Oui
	Revendications 1	Non
Application Industrielle	Revendications 1-7	Oui
	Revendications aucune	Non

Il est fait référence aux documents suivants:

D1 : "Titanium Phosphite  $Ti_2(HPO_3)_3$ , a New Negative Electrode Material for Lithium Ion Batteries"

D2 : WO2017039427 (A1)

### 1. Nouveauté

Le document D1 divulgue le matériau composite  $Ti_2(HPO_3)_3$ /graphène préparé par voie hydrothermale (voir résumé).

Le document D2 divulgue un matériau nano composite phosphite de titane de formule  $Ti_2-xMx(HPO_3)_3$  qui peut être synthétisé avec du graphène (voir description de D1 page 3).

Ainsi l'objet de la revendication 1 manque de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 2-7. Par conséquent, l'objet des revendications 2-8 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

### 2. Activité inventive

Le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 2 divulgue que le matériau composite  $Ti_2(HPO_3)_3$ /graphène est préparé par voie hydrothermale.

L'objet de la revendication 2 diffère de D1 en ce que le matériau cristallise dans une structure caractérisée en ce que toutes les positions de Bragg sont indexées dans la phase hexagonale  $Ti_2(HPO_3)_3$ , groupe d'espace  $P6_3/m$ , structure construite à partir des octaèdres distordus ( $TiO_6$ ) et des tétraèdres ( $HPO_3$ ).

Le problème à résoudre par la présente demande est la fourniture d'un matériau composite alternatif utilisable comme anode de batteries rechargeables.

La solution proposée par la présente demande est considérée comme inventive étant donné que l'homme de métier ne trouve aucune incitation des documents D1 ou D2 lui permettant de déduire que matériau composite cristallise dans une structure caractérisée en ce que toutes les positions de Bragg sont indexées dans la phase hexagonale  $Ti_2(HPO_3)_3$ , groupe d'espace  $P6_3/m$ , structure construite à partir des octaèdres distordus ( $TiO_6$ ) et des tétraèdres ( $HPO_3$ ).

Par conséquent, l'objet de la revendication 2 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Au vu des documents D1 ou/et D2, l'objet des revendications 3-7 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. Application industrielle**

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.