



## (12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 40700 B1** (51) Cl. internationale : **H01M 4/00; C01B 25/163**
- (43) Date de publication : **31.05.2019**

- 
- (21) N° Dépôt : **40700**
- (22) Date de Dépôt : **14.07.2017**
- (71) Demandeur(s) : **Université Mohammed V, Avenue des Nations Unies, Agdal, bp 8007 NU, Rabat, 10000, Maroc (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **Lallaoui Abdelfettah ; Edfouf Zineb ; Abd-Lefdil Mohammed ; Cherkaoui El Moursli fouzia ; saadoune ismael**
- (74) Mandataire : **Kartit Zaid**

- 
- (54) Titre : **Nouveau matériau d'insertion pour batteries rechargeables, le phosphite de titane (III) et de lithium LiTi(HP03)2.**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne la synthèse d'un nouveau matériau, le phosphite de titane (+III) et de lithium [LiTi(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], qui n'existait pas auparavant dans la littérature. Ce composé présente un grand intérêt grâce à sa structure tridimensionnelle. Il cristallise dans un système quadratique de groupe d'espace I2d. Sa structure est construite à partir des octaèdres TiO<sub>6</sub>, et des tétraèdres HPO<sub>3</sub> qui partagent les sommets et forment des tunnels le long des trois axes cristallographiques a, b et c. Utilisé en tant que matériau d'électrode négative pour les batteries rechargeables, cette structure lui permet d'avoir une bonne tenue en cyclage, une résistance à la variation des régimes de cyclage et un comportement de puissance intéressant.

**Abrégé:**

La présente invention concerne la synthèse d'un nouveau matériau, le phosphite de titane (+III) et de lithium  $[\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2]$ , qui n'existait pas auparavant dans la littérature. Ce composé présente un grand intérêt grâce à sa structure tridimensionnelle. Il cristallise dans un système quadratique de groupe d'espace  $I2d$ . Sa structure est construite à partir des octaèdres  $\text{TiO}_6$ , et des tétraèdres  $\text{HPO}_3$  qui partagent les sommets et forment des tunnels le long des trois axes cristallographiques a, b et c. Utilisé en tant que matériau d'électrode négative pour les batteries rechargeables, cette structure lui permet d'avoir une bonne tenue en cyclage, une résistance à la variation des régimes de cyclage et un comportement de puissance intéressant.

**Titre: Nouveau matériau d'insertion pour batteries rechargeables, le phosphite de titane (III) et de lithium  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$ .**

**Description**

La présente invention concerne la synthèse d'un nouveau matériau, le phosphite de titane (III) et de lithium  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$ . Ce composé cristallise dans un système quadratique, groupe d'espace  $I2d$ . Le domaine technique auquel se rapporte l'invention est celui de la synthèse des phosphites inorganiques et leur utilisation comme matériau d'électrode négative pour batterie lithium-ion. L'application des phosphites dans le domaine du stockage électrochimique a fait l'objet de recherches récentes. Seuls des phosphites organiques ont été utilisés comme additifs retardateurs de flammes dans les électrolytes, pour une meilleure sécurité des batteries lithium-ion. Quelques phosphites inorganiques de fer et de lithium ont été testés comme cathodes pour les mêmes batteries. Le premier phosphite inorganique qui a vu son application comme anode pour batterie lithium-ion est le composé  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$ . Ce dernier a été synthétisé et testé électro-chimiquement pour la première fois par notre équipe [F. Cherkaoui El Moursli et coll, (2015) N°38379 OMPIC, WO2017039427 (A1) — 2017-03-09].

Ces dernières années, les composés poly-anioniques, tels que les phosphates [H. Chen et coll, *Chem. Mater.*, 2013, 25, 2777] et [H. Chen et coll, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 19619], les sulfates [G. Rouse et J. M. Tarascon, *Chem. Mater.*, 2014, 26, 394.], les silicates [M. Saiful et coll, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 9811], les borates [A. Yamada et coll, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 3583] et les vanadates [G. A. Becht et coll, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 1149–1154] ont pris une place centrale comme matériaux d'électrodes pour batteries lithium-ion. Dans ces composés, le changement de l'électronégativité de l'atome central du polyanion permet de faire varier le caractère iono-covalent de la liaison métal-ligand dans l'enchaînement  $\text{X—O—M}$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{S}, \text{P}, \text{Si}$ , et  $\text{M} =$  métal de transition) par effet inductif de l'atome X et par conséquent modifier le potentiel redox du métal de transition. Cette attitude de modifier le potentiel redox fait que la chimie des poly-anions est unique lorsqu'on la compare aux oxydes purs [A. K. Padhi et coll *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145, 1518-1520]. Les différents types de connectivité entre le polyanion et les métaux de transition confèrent à ces matériaux la possibilité de former des réseaux cristallins divers ; ce

qui mène à la découverte de nouvelles structures avec un atout pour l'accommodation et l'échange des ions lithiums. Dans le même ordre d'idée, les chimistes de l'état solide ont vite réalisé la faisabilité de remplacer l'unité formulaire  $(\text{PO}_4)^{3-}$  dans les phosphates par le groupement phosphite  $(\text{HPO}_3)^{2-}$ . Cette alternative permet de concevoir de nouvelles phases avec des structures originales que l'on ne trouve pas habituellement dans la littérature [J. Orive et coll, *J. Solid State Chem.*, 2009, 182, 2191–2201]. Le groupement formulaire phosphite  $(\text{HPO}_3)^{2-}$  offre trois liaisons P-O et une liaison P-H et une charge de 0,66 par atome d'oxygène, tandis que les phosphates  $(\text{PO}_4)^{3-}$  sont sous forme de tétraèdres (4 liaisons P-O) dont la charge par atome d'oxygène est 0,75 [F. Hamchaoui, V. Alonzo, D. Venegas-Yazigi, H. Rebbah, E. Le Fur, *Journal of Solid State Chemistry* 198 (2013) 295–302]. Plus important encore, l'influence de l'effet inductif de l'atome central du poly-anion constitue un outil essentiel à la modification du potentiel redox de l'électrode. Ceci permettra par conséquent, d'avoir une anode avec un bas potentiel de travail.

L'un des premiers matériaux phosphites inorganiques étudié dans les batteries lithium-ion est le composé. Ce matériau a été testé comme cathode et 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]. Un autre phosphite de fer (III),  $\text{LiFe}(\text{HPO}_3)_2$  est électrochimiquement actif par rapport aux ions  $\text{Li}^+$  [H. Y. Asl, A. Choudhury, *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 6566–6572], mais ne présente qu'une capacité spécifique de 70 mAh/g. Le chlorophosphite de fer  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3\text{Cl}$  a été aussi testé comme cathode pour batterie lithium-ion [H. Y. Asl et coll, *Mater. Chem. A.*, 2015, 3, 7488–9497] et a également délivré une capacité de 70 mAh/g et un potentiel de fonctionnement relativement élevé de 3,0 V, dû à l'introduction du chlore dans la structure. Les performances électrochimiques de ces composés restent néanmoins faibles et nécessitent encore des améliorations. Ce sont les trois cas où les phosphites ont vu leur application comme matériau d'électrode positive. A l'exception du phosphite de titane  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$  découvert et breveté par notre équipe [F. Cherkaoui El Moursli et coll, (2015) N°38379 OMPIC, WO2017039427 (A1) — 2017-03-09], les phosphites inorganiques de métaux n'ont jamais été utilisés comme électrode négative pour batteries lithium-ion. La capacité théorique de la phase  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$  est de 136,65 mAh/g, correspondant à l'insertion de deux lithiums ions par unité formulaire. Le cyclage galvanostatique de  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$  prouve que ce matériau est électrochimiquement actif par

rapport aux ions lithiums [F. Cherkaoui El Moursli et coll, (2015) N°38379 OMPIC, WO2017039427 (A1) — 2017-03-09]. La capacité de décharge fournie au premier cycle de  $Ti_2(HPO_3)_3$  est de 795 mAh/g. L'insertion se produit à deux stades différents et implique le potentiel redox  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$  à 0,26/0,44 V. Malgré l'activité électrochimique de  $Ti_2(HPO_3)_3$ , ce matériau présente une perte de capacité après le premier cycle.

Des phosphites organiques ont également été ajoutés dans les électrolytes conventionnels des batteries lithium-ion comme retardateurs de flammes permettant une meilleure sécurité d'utilisation.

Le brevet (**electrolyte for high-capacity lithium ion battery, preparation method and lithium ion battery; FAN WEIZHEN; YU LE; XIE TIAN; ZHOU SHUNWU; ZHANG LIPING CN106299324 (A) — 2017-01-04**) concerne un électrolyte pour batterie lithium-ion à haute capacité. Ce brevet constitue une étude pour améliorer les performances de la batterie à haute température en utilisant le phosphite comme stabilisant d'humidité dans l'électrolyte. L'électrolyte est préparé à partir d'un solvant non aqueux, de l'hexafluorophosphate de lithium, d'un additif formant un film d'anode, d'un additif inhibant le gonflement d'air, d'un stabilisateur de film de surface de cathode et d'un stabilisateur d'humidité. Dans ce cas le stabilisant d'humidité contient un ou deux phosphites de triphényle et deux phosphates de triphényle qui représentent 0,1 % - 1 % de la masse totale de l'électrolyte.

Le brevet (**Electrolyte comprising silyl phosphite material and lithium secondary battery having the same; Yim Tae Eun; Kim Young Jun; Song Jun Ho; Woo Sang Gil; Cho Woo Suk Yim; Tae Eun,; Kim, Young Jun,; Song, Jun Ho,; Woo, Sang Gil,; Cho, Woo Suk; KR20160049077 (A) — 2016-05-09**) traite l'utilisation d'un électrolyte à base de silyle phosphite dans une batterie rechargeable au lithium qui a supprimé une diminution brutale de la tenue au cyclage de la batterie aux potentiels cathodiques élevées. Ce brevet reste tout de même limité à l'utilisation d'un phosphite organique comme additif dans l'électrolyte, pour permettre un bon fonctionnement de la batterie à haut potentiel.

Dans le brevet (**Lithium secondary battery ; Choi Nam Soon; Cheon Myeong Jin; KR20160030765 (A) — 2016-03-21**) le phosphite de tris (trialkylsilyle) a été utilisé comme additif dans un électrolyte comprenant un sel de lithium et un solvant organique. Cet électrolyte a permis la formation d'une couche interfaciale stable, appelée aussi Solid

Electrolyte Interface (SEI) formée sur la surface de l'électrode négative qui a augmenté les performances électrochimiques de la batterie. Ce brevet reste aussi limité à l'utilisation des phosphites comme additifs aux électrolytes.

La présente invention concerne la synthèse d'un nouveau matériau phosphite de formule chimique  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$ , comme anode pour batterie lithium-ion. Ce composé est le résultat de la volonté d'amélioration des performances électrochimiques du matériau  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$  synthétisé au sein de notre laboratoire et précédemment breveté [F. Cherkaoui El Moursli et coll, (2015) N°38379 OMPIC, WO2017039427 (A1) — 2017-03-09]. Jusqu'à présent, le  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  est le premier matériau phosphite à base de titane et de lithium. La masse molaire de ce composé plus faible que celle du composé  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$  par la réduction des groupements ( $\text{HPO}_3$ ) et le remplacement d'un atome de titane par un atome de lithium dans la structure favorise une capacité théorique à l'insertion du lithium plus importante.

La structure cristalline de  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  est un réseau tri-dimensionnel construit à partir des octaèdres  $\text{TiO}_6$ , et des tétraèdres  $\text{HPO}_3$  qui partagent les sommets et forment des tunnels le long des trois axes cristallographiques. Deux types de tunnels sont observés le long des axes cristallographiques a et b occupés par les lithiums. Un autre type de tunnel, de diamètre plus large est observé le long de l'axe c. Le titane adopte une géométrie octaédrique tandis que le phosphore est situé dans un environnement tétraédrique.

La structure de  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  a été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée sous atmosphère d'air avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Le composé  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  est stable jusqu'à 350 °C. La présence des éléments titane et phosphore a été confirmée par analyse EDX.

$\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  délivre une capacité de décharge du premier cycle de 670 mAh/g et une capacité de charge de 262 mAh/g sous le régime C/20. Les tests montrent que le matériau présente une bonne réversibilité du processus d'insertion/extraction des ions lithiums après le premier cycle. Ce matériau testé sous différents régimes de cyclage C/20, C/10 et C/5, montre que la capacité obtenue tend vers des valeurs similaires à partir du 20<sup>ème</sup> cycle. De plus, en faisant subir différents régimes dégressifs à la même électrode de  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$ , le matériau montre une bonne tenue au cyclage et une résistance à la variation des régimes. Ces résultats montrent la propriété de puissance, importante pour un matériau d'électrode.

D'autres systèmes de la solution solide  $\text{LiTi}_{1-x}\text{M}_x(\text{HPO}_3)_2$  avec  $M = \text{V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Sn, Si}$  sont envisagés pour augmenter les conductivités électronique et ionique de l'électrode et créer plus de sites vacants dans la structure de  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$ . Ce qui pourrait par conséquent améliorer les propriétés électrochimiques de cette phase.

### DESCRIPTION TECHNIQUE

La présente invention constitue une application d'une nouvelle phase  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$ , appartenant à la famille des phosphites de métaux, comme électrode négative pour batterie lithium-ion.  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  est le premier matériau phosphite synthétisé à base de titane et de lithium. Le composé  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  contient des tunnels le long des trois axes cristallographiques permettant l'accommodation des ions lithiums. Le nombre restreint des groupements  $(\text{HPO}_3)_2$  et de titane dans le composé  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  par rapport au composé  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$  contribue à une masse molaire plus faible et favorise la capacité théorique à l'insertion des ions lithiums.

### Synthèse du matériau

$\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  a été synthétisé par voie hydrothermale. Les précurseurs de départ, l'acide phosphoreux, l'hydroxyde de lithium hydraté et un précurseur de titane ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques. Le mélange réactionnel est ensuite porté dans une chemise à téflon d'un autoclave d'acier inoxydable. L'autoclave est porté à  $180\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3 jours. La poudre  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$ , est par la suite lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis séchée à température ambiante pendant 24 heures.

### Etude structurale et morphologique

La structure du composé  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  sous forme de poudre a été étudiée par diffraction de rayons X en utilisant un diffractomètre Bruker D5000 qui fonctionne avec la radiation Cu K. Le domaine de collection des données s'étend sur l'intervalle  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , avec un pas de  $0,04\text{ sec}^{-1}$ . L'affinement a été réalisé par le programme FullProf et donne lieu aux paramètres de maille montrés dans le tableau 1.

La résolution structurale de  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  a été effectuée en utilisant la structure de  $\text{LiFe}(\text{HPO}_3)_2$  [H. Y. Asl, A. Choudhury, *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 6566-6572] comme modèle de départ. L'analyse Rietveld donne les facteurs de fiabilité illustrée dans le tableau 1. Les positions des atomes et les facteurs de déplacement atomique sont donnés dans le

tableau 2. Une bonne concordance entre le modèle expérimental et le modèle calculé (figure 1) montre bien la pureté de la phase  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$ .

La structure cristalline de  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  est un réseau tri-dimensionnel construit à partir des octaèdres  $\text{TiO}_6$ , et des tétraèdres  $\text{HPO}_3$  qui partagent les sommets et forment des tunnels. Les atomes Li sont situés dans des octaèdres distordus  $\text{LiO}_4$ . La structure de  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  est également iso-structurale à la phase vanadium,  $\text{LiV}(\text{HPO}_3)_2$  [Huang, H.-L et coll, *J. Chin. Chem. Soc.* **2013**, *60*, 691–694]. De point de vue cristallographique, il existe un seul atome de titane, localisé en position spéciale 8d, et adopte une géométrie octaédrique formée par les atomes d'oxygènes des groupements phosphites. La distance interatomique Ti — O est de l'ordre de 1,982 (5) Å, équivalente à celle observée dans le cas du composé  $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$ , 1,983 (2) Å [F. Cherkaoui El Moursli et coll, (2015) WO2017039427 (A1) — 2017-03-09]. Le phosphore du groupement phosphite de degré d'oxydation +III est situé dans un environnement tétraédrique formé par trois atomes d'oxygène et un atome d'hydrogène. Les distances interatomiques de la liaison P—O dans  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  varient entre 1,445 (1) Å et 1,551 (7) Å et sont en concordance avec d'autres distances P—O répertoriées dans la littérature pour des phosphites de métaux [Zhen Zhu, *Asian Soc. Sci.*, **6** (2010) 201-208] et [X. J. Wang et coll *CrystEngComm.*, **15** (2013) 2519-2526]. La distance interatomique de la liaison P—H est de l'ordre de 1,26 (2) Å, proche de celle obtenue pour le composé , et qui est de 1,27 (4) Å [U. C. Chung et coll, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 4317–4330]. L'atome de lithium occupant la position spéciale 8d est entouré de quatre atomes d'oxygènes, de deux natures cristallographiques distinctes, placés dans une géométrie non planaire.

Les atomes du titane et du phosphore font de manière simultanée chacun six liaisons Ti—O—P (chaque titane est lié à six oxygène, dont chacun est lié à un phosphore) et trois liaisons P—O—Ti (chaque phosphore est lié à trois oxygène, dont chacun est lié à un titane) respectivement. Ainsi la structure est composée en alternance des octaèdres  $\text{TiO}_6$  et des tétraèdres  $\text{HPO}_3$  qui partagent les sommets. La mise en commun des sommets par ces polyèdres forme des anneaux le long de l'axe c. Ces anneaux sont aussi connectés les uns aux autres via les unités  $\text{HPO}_3$  et créent des tunnels le long des trois axes cristallographiques. Deux types de tunnels peuvent être observés le long des axes cristallographiques a (figure 2) et b (figure 3), dont les atomes Li occupent les canaux étroits. Les canaux de forme hexagonale sont laissés vacants. Les distances Li—O1 et Li—O2 sont de 1,886 (5) Å et 2,452 (2) Å respectivement. Les tunnels le long de l'axe c (figure 4) sont aussi vacants et possèdent un large diamètre. Les atomes d'hydrogène sont orientés vers l'intérieur de ces tunnels.

La morphologie de  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  a été étudiée par microscopie électronique à balayage (figure 5). L'image montre des particules de tailles irrégulières qui ont tendance à former des agglomérats.—La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour observer la microstructure de la poudre  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$ . L'image (figure 6) montre des particules de tailles irrégulières. L'analyse EDX (figure 7) révèle la présence des éléments titane et phosphore. Sur la courbe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) (figure 8), une perte initiale en masse de 0,87 % est observée de la température ambiante jusqu'à 350 °C. Ce qui correspond au départ de l'eau adsorbée à la surface du matériau. Au-delà de cette température, un gain de masse est observé confirmant ainsi l'oxydation des phosphites aux phosphates en présence de l'oxygène. [F. Hamchaoui et coll, *Solid State Chem.*, 2013, 198, 295–302]

### Etude électrochimique

Les électrodes ont été préparées à partir de 75 % de la matière active  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$ , de 15 % de noir de carbone comme agent conducteur et de 10 % de liant PVDF (polyvinylidène fluoride). Le mélange s'homogénéise par broyage manuel dans un mortier en agate. Une quantité adéquate du solvant NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone) est ajoutée au mélange. L'électrolyte utilisé est constitué d'un sel de lithium  $\text{LiPF}_6$  dissout dans les solvants organiques : (carbonate d'éthylène (EC) : carbonate de diéthyle (DEC) dans les proportions volumiques EC : DMC = 2 :1. Les cellules de type pile bouton ont été assemblées en boîte à gants sous atmosphères d'argon.

Pour étudier les propriétés électrochimiques de l'anode  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$ , les tests du cyclage galvanostatique et de la voltamétrie cyclique ont été effectués sur les cellules préparées en demi-pile.

La figure 9 présente la courbe galvanostatique de charge-décharge de  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$ , pour 6 cycles mesurés entre 0,5 et 2,5 V sous un régime de C/20. Un plateau à ~ 0,66 V est observé à la première lithiation puis disparaît lors de la délithiation ainsi que pour les cycles suivants dû à la formation de la SEI. Les valeurs du potentiel d'insertion sont obtenues à partir de la courbe dérivée du cyclage galvanostatique ( $dQ/dV$ ) par rapport au potentiel (V) pour le deuxième cycle (graphe présenté dans le coin supérieur droit de la figure 9). Durant le processus de lithiation, un pic est observé à ~ 0,73 V et qui correspond probablement à la réduction des ions titane ( $\text{Ti}^{3+}$  en  $\text{Ti}^{2+}$ ). La délithiation présente un pic large avec un maximum à ~ 1,03 V, que l'on peut attribuer à l'oxydation de  $\text{Ti}^{2+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ . Sur le voltamogramme, enregistré sous une vitesse de 0,02 mV/S, le même pic est observé au

deuxième et au troisième cycle avec un décalage de 0,09 V par rapport à la courbe (dQ/dV) (figure 10).

La cellule délivre une capacité de lithiation du premier cycle de 670 mAh/g correspondant à 5 Li<sup>+</sup> ions par unité formulaire de LiTi(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (figure 11). Lors de la première délithiation, l'électrode génère une capacité de 262 mAh/g-

La figure 12 montre l'évolution de la capacité réversible en fonction du nombre de cycles sous différents régimes C/20, C/10 et C/5 dans la gamme du potentiel 0,5 – 2,5 V. Les courbes montrent une bonne réversibilité du processus d'insertion/extraction des ions lithiums après le premier cycle avec une efficacité coulombienne de 100 %. Les tests montrent que la capacité obtenue à différents régimes de cyclage tend vers des valeurs similaires à partir du 20<sup>ème</sup> cycle. La stabilité du phosphite LiTi(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> au cyclage électrochimique a été également testée sous le régime de C/2 pendant 100 cycles (figure 13) et montre que ce matériau est capable de générer la même valeur de capacité que les régimes plus lents avec une efficacité coulombienne de 100 %. Ainsi, ce matériau est intéressant car il montre une propriété de puissance qui se traduit par la production d'une capacité constante quelque-soit le régime imposé.

Le cyclage électrochimique avec variation du régime (figure 14) a été effectué, d'abord par l'application d'un régime de C/20 pendant 6 cycles. Ensuite, 5 cycles ont été successivement effectués sous les régimes de C/10, de C/5 et de C/2, respectivement. Finalement, les derniers 5 cycles ont été réalisés au régime de départ de C/10. Cette analyse montre que la phase LiTi(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> retrouve sa capacité initiale entre la première et la deuxième série sous le régime C/10, avec seulement une perte de l'ordre de 3,7%.

La bonne tenue au cyclage et l'excellente propriété de puissance font de notre nouvelle phase un candidat potentiel comme anode des batteries rechargeables. Le composé LiTi(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est le premier matériau phosphite qui présente l'avantage d'associer ces deux propriétés majeures.

## REVENDECATIONS

1. UN matériau du phosphite inorganique de titane (III) et de lithium, avec ou sans dopage, caractérisé en tant que le dit matériau est électrode négative pour batteries rechargeables et que sa formule chimique est :
  - a.  $[\text{LiTi}_{1-x}\text{M}_x(\text{HPO}_3)_2]$ , avec  $\text{M}=\text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Sn}, \text{Si}$
  - b. avec  $x = 0$ ,  $[\text{LiTi}_{1-x}\text{M}_x(\text{HPO}_3)_2]$  est  $[\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2]$
2. Le matériau  $[\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2]$  selon les revendications 1, caractérisée en ce qu'il cristallise dans un système quadratique, groupe d'espace I2d, structure tridimensionnelle construite à partir des octaèdres  $\text{TiO}_6$ , et des tétraèdres  $\text{HPO}_3$  qui partagent les sommets et forment des tunnels le long des trois axes cristallographiques selon les figures 2, 3 et 4.
3. Le Matériau selon les revendications 1 et 2, caractérisé par un gain de masse à partir de  $350^\circ\text{C}$  en ce qui concerne son comportement thermique sous atmosphère oxygénée selon la figure 8.
4. Le Matériau selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il délivre une capacité de lithiation du premier cycle de  $670 \text{ mAh/g}$  correspondant à  $5 \text{ Li}^+$  ions par unité formulaire de  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$  et une capacité de délithiation du premier cycle de  $262 \text{ mAh/g}$  selon les figures 9 et 11.
5. Le Matériau, selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il montre une propriété de puissance qui se traduit par la production d'une capacité constante au cours du cyclage quelque-soit le régime imposé selon les figures 12 et 13.
6. Le Matériau selon les revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il retrouve sa capacité initiale après cyclage électrochimique de la même électrode sous les régimes C/20-C/10-C/5-C/2-C10, avec seulement une perte de 3,7%, entre la première et la deuxième série sous le régime C/10 selon la figure 14.
7. Un Procédé de synthèse du phosphite de titane et de lithium selon les revendications 1 et 2, a été effectué par voie hydrothermale.

8. Le Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en proportions stœchiométriques l'acide phosphoreux, l'hydroxyde de lithium hydraté et un précurseur de titane dans une chemise en téflon d'un autoclave d'acier inoxydable. Pendant 72 heures à 180 °C.
9. Le Procédé selon les revendications 1, 2, 7 et 8, caractérisé en ce qu'une variété de dopants  $M=V, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Cu, Sn, Si$ , sont envisagés pour avoir des systèmes de la solution solide  $LiTi_{1-x}M_x(HPO_3)_2$  dans une proportion  $x$  variant entre 0 et 1, visant de nouvelles propriétés électrochimiques.

**Tableau 1.** Données Cristallographiques et affinement de la structure de  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$

|                           |                                        |
|---------------------------|----------------------------------------|
| Formule chimique          | $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$          |
| Masse molaire             | 214.801                                |
| Système cristallin        | Quadratique                            |
| Groupe d'espace           |                                        |
| a (Å)                     | 10.713(6)                              |
| c (Å)                     | 10.053(9)                              |
| Volume (Å <sup>3</sup> )  | 1153.996                               |
| $\alpha = \beta = \gamma$ | 90°                                    |
| Z                         | 8                                      |
| F(000)                    | 728.0                                  |
| Diffractomètre            | Bruker D5000                           |
| Type de radiation         | Cu K( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) |
| Intervalle (2Theta)       | 10°-70°                                |
| Pas                       | 0.04 sec <sup>-1</sup>                 |
| R <sub>wp</sub>           | 0.136                                  |
| R <sub>p</sub>            | 0.096                                  |
| R <sub>exp</sub>          | 0.062                                  |
| Bragg R-factor            | 0.045                                  |
| Rf-factor                 | 0.040                                  |
| $\chi^2$                  | 4.77                                   |

**Table 2.** Positions des atomes et facteurs de déplacement atomiques de  $\text{LiTi}(\text{HPO}_3)_2$

| Atom | Wyckoff | OCC. | x/a       | y/b       | z/c       | Ueq      |
|------|---------|------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Ti1  | 8d      | 1    | 0.2791(1) | 0.2500    | 0.1250    | 0.01(1)  |
| P1   | 16e     | 1    | 0.4492(6) | 0.2323(7) | 0.4023(7) | 0.02(1)  |
| O1   | 16e     | 1    | 0.3409(2) | 0.2050(8) | 0.4828(7) | 0.016(1) |
| O2   | 16e     | 1    | 0.4037(4) | 0.2168(8) | 0.2568(2) | 0.013(3) |
| O3   | 16e     | 1    | 0.5743(2) | 0.2259(8) | 0.4367(2) | 0.014(6) |
| Li1  | 8d      | 1    | 0.5935(5) | 0.2500    | 0.1250    | 0.03(3)  |
| H1   | 16e     | 1    | 0.4355(3) | 0.3462(5) | 0.3750(4) | 0.006(9) |

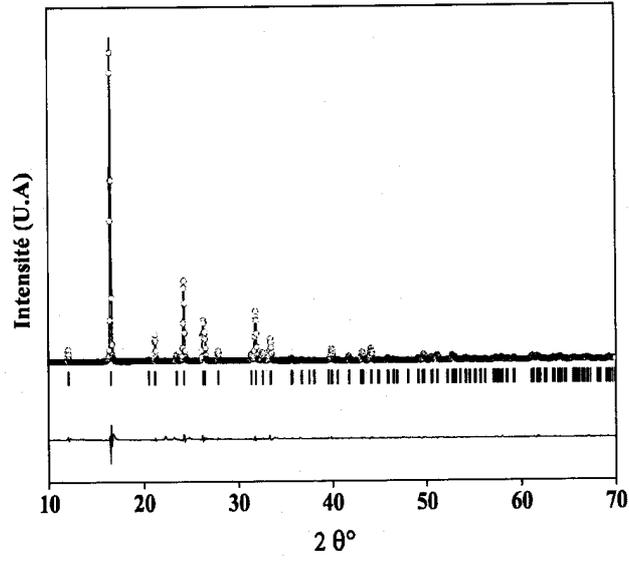


Figure 1



Figure 2

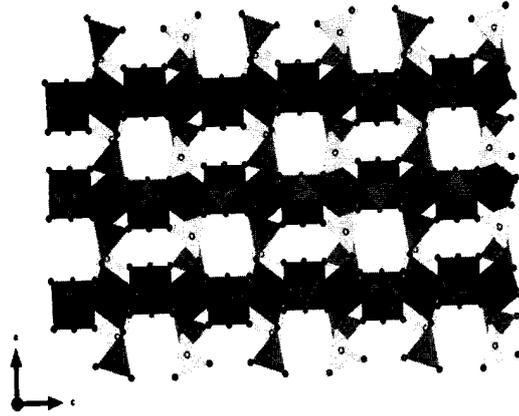


Figure 3

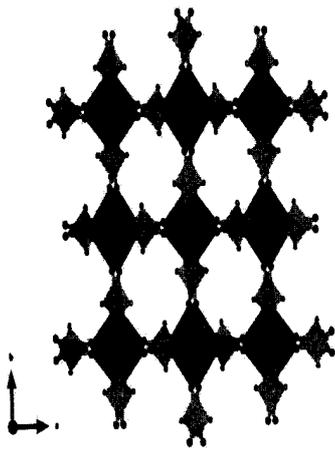


Figure 4

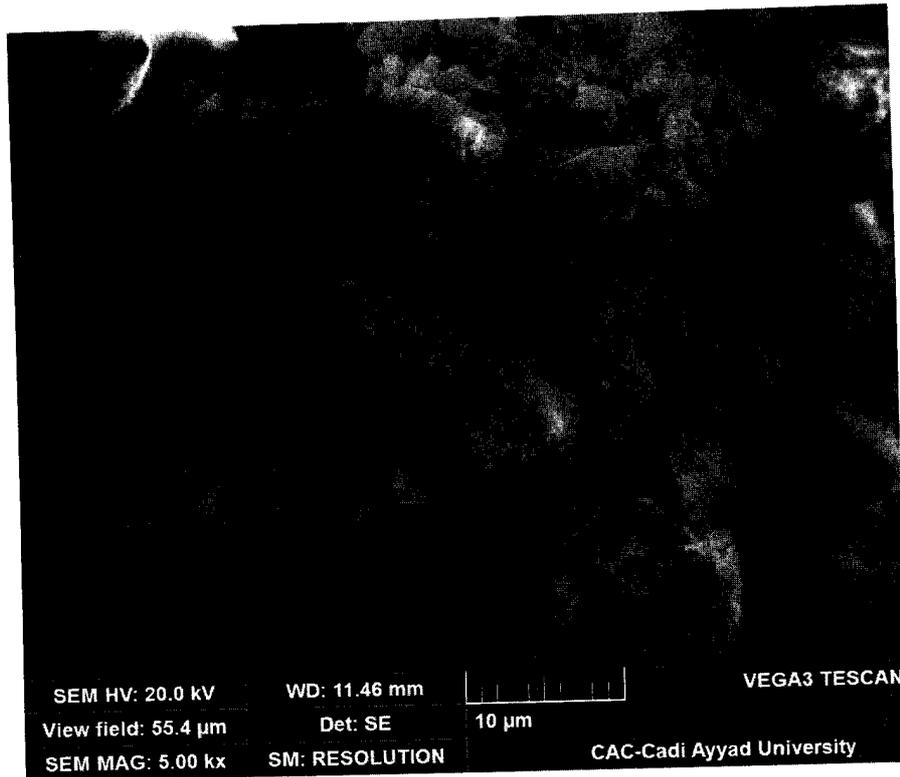


Figure 5

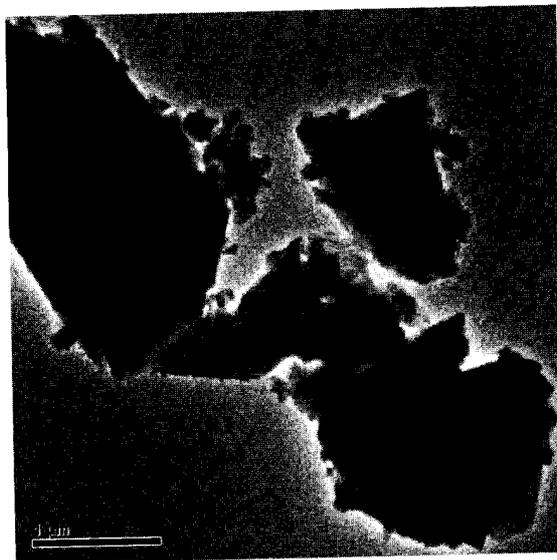


Figure 6

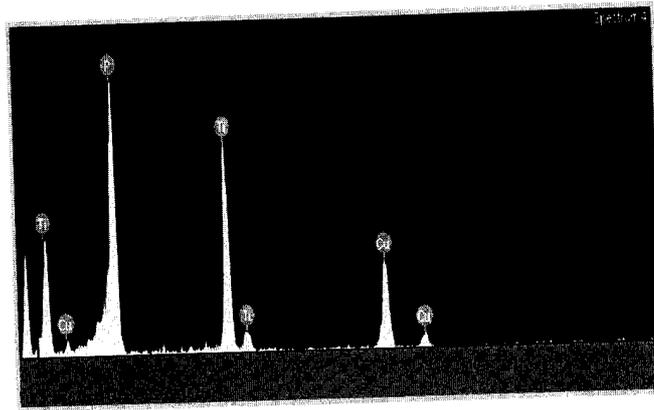


Figure 7

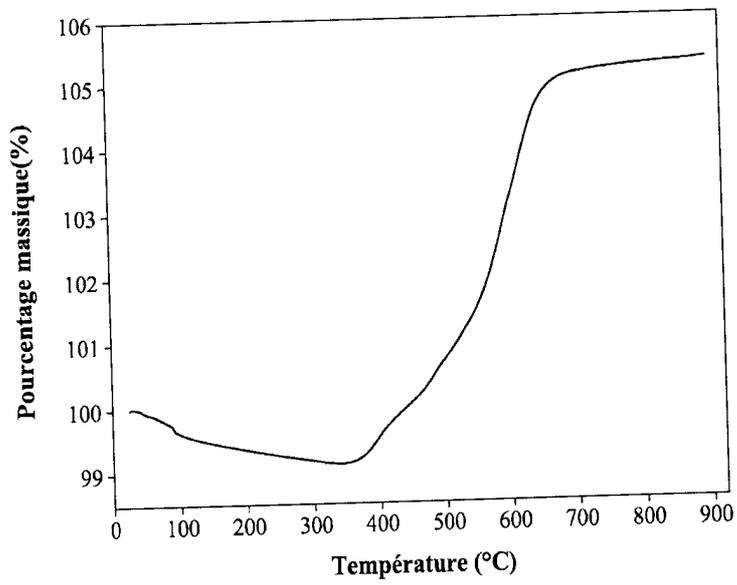


Figure 8

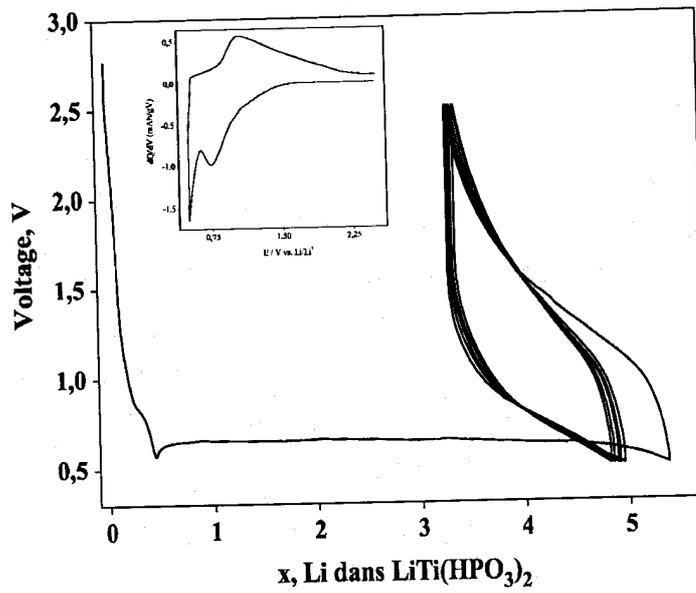


Figure 9

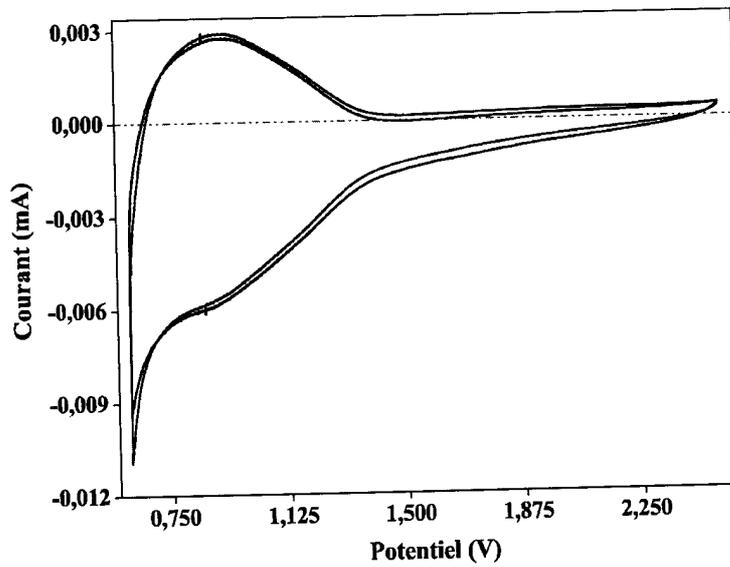


Figure 10

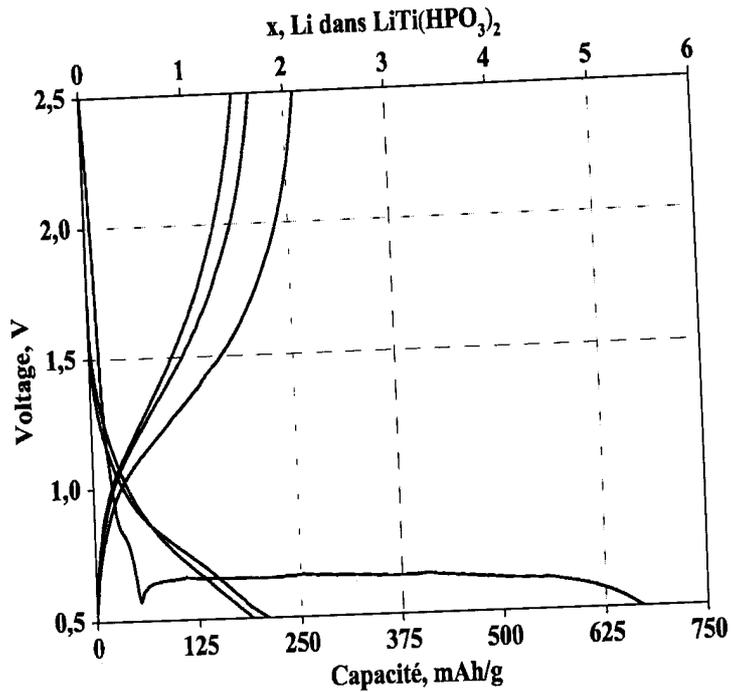


Figure 11

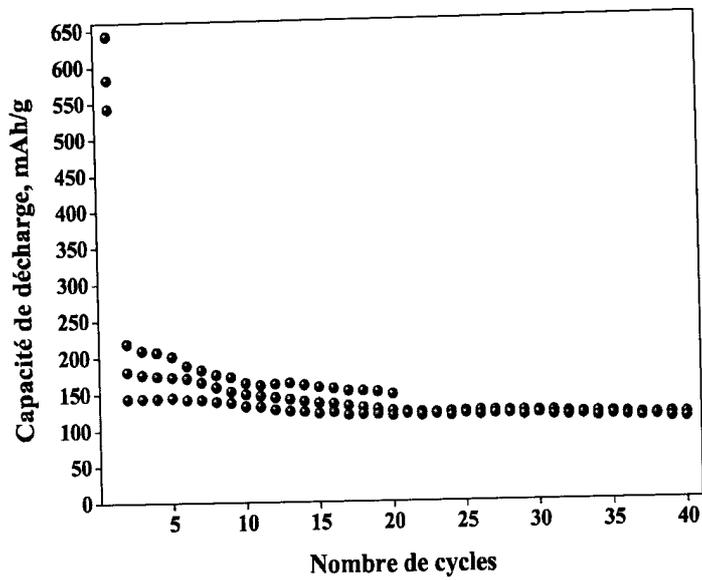


Figure 12

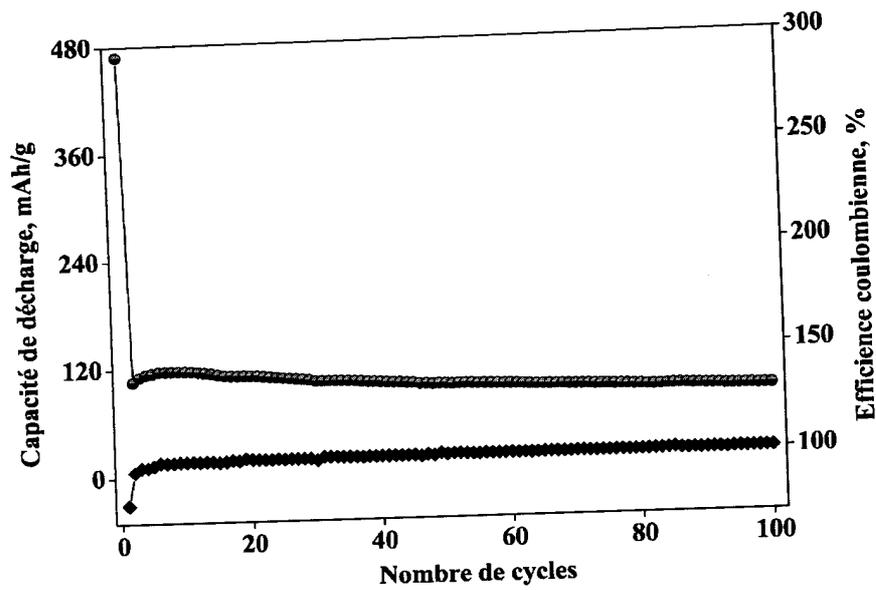


Figure 13

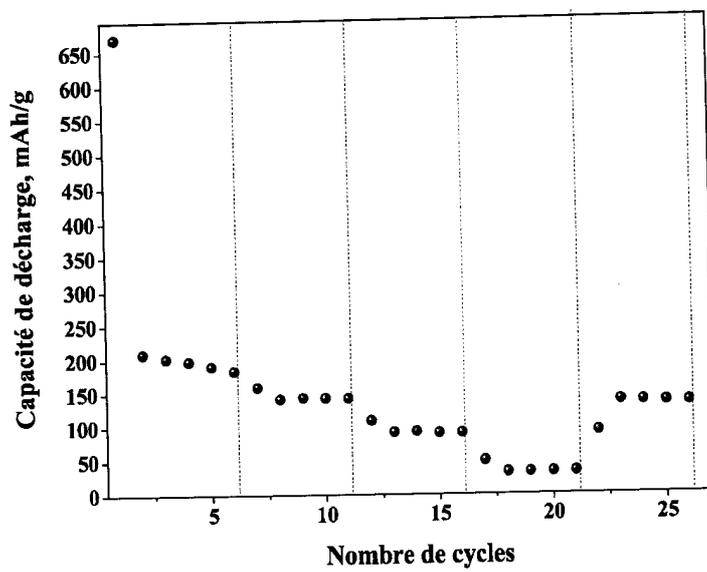


Figure 14

ROYAUME DU MAROC

\*\*\*\*\*

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

\*\*\*\*\*



المملكة المغربية  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية

**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 telle que modifiée et  
complétée par la loi 23-13)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| <b>Renseignements relatifs à la demande</b>                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                              |
| N° de la demande : 40700                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Date de dépôt : 14/07/2017                   |
| Déposant : Université Mohammed V                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                              |
| Intitulé de l'invention : Nouveau matériau d'insertion pour batteries rechargeables, le phosphite de titane (III) et de lithium LiTi(HP03)2.                                                                                                                                                                            |                                              |
| 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 brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.                                                            |                                              |
| 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 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 : 11/12/2017 |
| Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                              |



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                   |                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Partie 1 : Considérations générales</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                   |                                     |
| <i>Cadre 1 : base du présent rapport</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                   |                                     |
| Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                   |                                     |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>Description</u><br/>8 Pages</li> <li>• <u>Revendications</u><br/>9</li> <li>• <u>Planches de dessin</u><br/>8 Pages</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                   |                                     |
| <b>Partie 2 : Rapport de recherche</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                   |                                     |
| <b>Classement de l'objet de la demande :</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                   |                                     |
| CPC : C01B25/163 ; H01M4/5825                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                   |                                     |
| Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                   |                                     |
| EPOQUE, Orbit                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                   |                                     |
| <b>Catégorie*</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <b>Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</b> | <b>N° des revendications visées</b> |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | MA38379; UNIVERSITÉ MOHAMMED V DE RABAT; 2017-04-28                               | 1-9                                 |
| <b>*Catégories spéciales de documents cités :</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                   |                                     |
| <p>-« 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</p> <p>-« 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</p> <p>-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>-« 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</p> <p>-« 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</p> |                                                                                   |                                     |

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**

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

|                                              |                                             |            |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------|------------|
| Nouveauté (N)                                | Revendications 1-9<br>Revendications aucune | Oui<br>Non |
| Activité inventive (AI)                      | Revendications 1-9<br>Revendications aucune | Oui<br>Non |
| Possibilité d'application Industrielle (PAI) | Revendications 1-9<br>Revendications aucune | Oui<br>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 : MA38379

**1. Nouveauté (N) :**

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-9. Par conséquent, l'objet des revendications 1-9 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 (AI) :**

Le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue l'utilisation de phosphite de titane dans l'élaboration d'une électrode négative de lithium.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que l'électrode négative est de formule chimique :  $\text{LiT}_{1-x}\text{M}_x(\text{HPO}_3)_2$ .

Le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture d'un matériau alternatif à celui de D1.

La solution proposée par l'objet de la revendication 1 peut être considéré comme inventive, étant donné que la caractéristique distinctive n'est pas divulguée dans l'état de l'art, et l'homme de métier ne trouve aucune incitation de D1 lui permettant d'arriver à l'électrode négative de la formule  $\text{LiT}_{1-x}\text{M}_x(\text{HPO}_3)_2$  à partir seulement de l'enseignement de D1 qui divulgue l'utilisation de phosphite de titane dans l'élaboration de l'électrode négative de lithium.

Par conséquent, 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.

Le même raisonnement s'applique à l'objet de la revendication 7 en tenant dument compte de sa catégorie, qui lui aussi implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications dépendantes 2-6 & 8-9 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.