

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 56609 B1

(51) Cl. internationale :
**H01M 10/0525; H01M 4/36;
H01M 4/58; H01M 4/62**

(43) Date de publication :
30.09.2024

(21) N° Dépôt :
56609

(22) Date de Dépôt :
06.05.2022

(71) Demandeur(s) :

- **Université Internationale de Rabat, Parc Technopolis Rabat-Shore, Campus universitaire UIR, Rocade Rabat-Salé, Sala El Jadida, 11100 SALA EL JADIDA (MA)**
- **Institut de Recherche en Énergie Solaire et Énergies Nouvelles (IRESEN), 16, rue Amir Sidi Mohamed Souissi Rabat (MA)**

(72) Inventeur(s) :

MOUNKACHI OMAR ; EL MAALAM KHADIJA ; EL KACEMI ZINEB ; BALLI MOHAMED ; FK HAR LAHCEN

(74) Mandataire :

Bouya Mohsine

(54) Titre : **Nouveaux matériaux composites à base de fluorophosphates comme électrodes positives des batteries.**

(57) Abrégé : Cette invention concerne des matériaux composites élaborés sans phase secondaire et à faible coût en utilisant un procédé réactionnel simple qui permet la synthèse de 40 g en une seule manipulation. Les éléments utilisés au départ sont considérés abondants et moins coûteux, en plus de leur non-toxicité. Ces nouveaux matériaux sont prometteurs pour une application dans la cathode des batteries, qui permettent d'atteindre des valeurs de capacité élevées et réversibles ainsi l'obtention de plateaux définis au voisinage de 3 V.

BREVET D'INVENTION

Titre : Nouveaux matériaux composites à base de fluorophosphates comme électrodes positives des batteries.

Abrégé : Ce brevet concerne des matériaux composites élaborés sans phase secondaire et à faible coût en utilisant un procédé réactionnel simple qui permet la synthèse de 40 g en une seule manipulation. Les éléments utilisés au départ sont considérés abondants et moins coûteux, en plus de leur non-toxicité. Ces nouveaux matériaux sont prometteurs pour une application dans la cathode des batteries, qui permettent d'atteindre des valeurs de capacité élevées et réversibles ainsi l'obtention de plateaux définis au voisinage de 3 V.

Domaine de l'invention : Le domaine de l'invention concerne les matériaux composites pour une application dans le domaine d'électrochimie (batteries).

Etat de l'art : Les batteries rechargeables sont très étudiées car elles peuvent être mises en œuvre dans plusieurs sources d'énergie renouvelables telles que les sources éoliennes et solaires [1]. Le stockage d'énergie par voie électrochimique devient important dont l'objectif est d'assurer la transition des combustibles fossiles vers des sources d'énergie propres et durables. Même si les batteries ont des composants divers ; leurs performances peuvent être améliorées en contrôlant des paramètres spécifiques. Les coûts de recherche et de fabrication des matériaux de cathode pour les batteries Li-ion représentent 36 %, contre 13 % des matériaux d'anode et 9 % de l'électrolyte [2]. Cependant, pour les batteries Na-ion, seulement 32,4 % sont dédiés aux matériaux cathodiques, 13 % pour les matériaux anodiques et 9 % pour les électrolytes. Cette différence est dû au développement récent de la technologie des batteries Na-ions. Pour développer ces batteries, les chercheurs ont étudié les mêmes matériaux de cathode prometteurs pour les batteries Li-ion, tels que les oxydes lamellaires et les matériaux polyanions, car ils ont des caractéristiques similaires [3,4]. Les polyanions présentent une stabilité thermique et chimique élevée par rapport aux oxydes lamellaires [5]. Depuis le succès de LiFePO_4 comme matériau de cathode pour les batteries Li-ion, le NaFePO_4 correspondant a été le premier composé étudié pour les batteries Na-ion. L'ajout de fluorure F^- dans le réseau NaFePO_4 a construit des structures hôtes prometteuses, appelées fluorophosphates $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, les anions F^- présentent une ionicité élevée dans les fortes liaisons covalentes du réseau $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ et créent un effet inductif qui stabilise l'état $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et augmente le potentiel d'oxydo-réduction et donc la densité d'énergie. Ellis et al. [6] ont décrit la synthèse par échange d'ions de $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, qui présente des propriétés électrochimiques intéressantes : un bon avantage pour la migration et la mobilité du Na^+ , ce qui se traduit par une grande stabilité et une longue durée de vie [6]. Sa conductivité électronique et sa cinétique de réaction lente limitent sa mise en œuvre dans les applications des batteries [6-8]. Cependant, même si la structure en couches de $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ semble favorable au processus de migration du sodium, sa conductivité électronique doit être améliorée. Dans ce sens, le revêtement de carbone [9-13], la réduction de taille [14-15] et le dopage métallique [6-16, 17] sont rapportés dans ce brevet pour expliquer l'amélioration de performance électrochimique. Cette dernière est principalement liée à la composition chimique et à la microstructure. La technique d'élaboration utilisée a permis de contrôler la microstructure du matériau synthétisé en ajustant sa taille et sa morphologie et ainsi créer une grande surface spécifique qui améliore sa stabilité et ses performances

électrochimiques [18]. L'absence de technologies acceptables pour l'élaboration à grande échelle de matériaux de la cathode est considérée comme un problème sérieux pour les phosphates à base de métaux dans les applications pratiques. Pour répondre aux exigences de production industrielle, un compromis entre les performances électrochimiques et le coût total de production doit être abordé [19]. Dans ce brevet, les matériaux $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ et $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ ont été synthétisés par une technique simple qui a permis la production d'une masse de matériau aux alentours de 40 g à la fois. Ensuite, les matériaux purs de $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ et $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ ont été mélangés avec 15 % de polyéthylène glycol (PEG) et 15 % de dopamine séparément dans du N-méthyl pyrrolidone pour évaluer ses performances électrochimiques. La dopamine s'est révélée être une source de carbone efficace pour obtenir des matériaux de taille nanométrique et, par conséquent, les performances des électrodes ainsi que sa surface spécifique ont été considérablement améliorées. A cet effet, le manganèse a été sélectionné en fonction de son abondance et de son potentiel oxydo-réduction supérieur à celui du couple redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Le dopage métallique des matériaux contribue à une augmentation de la tension de fonctionnement et donc de la densité d'énergie [20]. D'autre part, l'ajout du polymère PEG révèle clairement les plateaux d'insertion et d'extraction du sodium donc une stabilité des mécanismes par rapport au matériau pur $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$. Les matériaux d'électrode à base de fer et de manganèse sont des voies intéressantes par rapport aux autres composés constitués de métaux de transition. Le dopage par le manganèse à différents pourcentages conduit d'abord à un changement de la structure orthorhombique ($\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ et $\text{Na}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$ avec $x > 0,25$) à la structure monoclinique ($x > 0,25$), comme indiqué par Reham et al. [11]. Kawabe et al. [14] ont étudié le comportement électrochimique des matériaux $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ et $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ contre le sodium comme anode, les résultats indiquent que l'ajout d'acide ascorbique comme source de carbone et la réduction de la taille améliorent les propriétés de cyclage par rapport au matériau $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$. Les capacités de décharge obtenues sont aux alentours de 100 mAh/g contre une électrode de sodium pour C/5 et 110 mAh/g pour C/20. Wu et al. [17] ont synthétisé $\text{Na}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$ avec $x=0, 0.1, 0.3, 0.7, 1$, ils ont obtenu pour $x=0.3$ suivi de 0.1 et 0.7, des capacités de décharge intéressantes aux environs de 175 mAh/g.

L'objectif de cette invention est d'améliorer la capacité de décharge par l'ajout de la dopamine et de maintenir la réversibilité par rapport aux matériaux fluorophosphates existant dans la littérature en dopant, en ajoutant la PEG/dopamine, et en diminuant la taille. Chaque source de carbone permet d'améliorer un aspect spécifique de cyclage selon sa structure et sa composition chimique. Dans ce brevet et pour la même famille de matériaux, plusieurs optimisations ont été

faites, notamment l'augmentation de la capacité de décharge et la stabilisation de la structure hôte durant le cyclage.

Mode opératoire : La poudre de $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ et de $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ a été synthétisée en 3 étapes :

- La première consiste à la complexation du métal de la transition M à l'état M^{2+} sous forme de citrate Fe(II) et/ Mn(II) comme cité par Birsa et al. [21]. A cet effet, 0,1 mol d'acétate de manganèse (II) et de poudre de fer ont été mélangés avec 0,075 mol d'acide citrique et 0,2 mol d'acide acétique dans 100 ml d'eau déminéralisée et agités à reflux à 90 °C pendant 24 h sous azote.
- La deuxième étape consiste à ajouter 0,1 mol de NaF, 0,1 mol de H_3PO_4 et 0,1 mol de NaOH, le mélange a été agité jusqu'à obtention d'une solution homogène. Avant de passer à la dernière étape, de l'eau désionisée ultrapure a été ajoutée pour produire une solution homogène ayant un pH neutre.
- Le processus de séchage a eu lieu à 200 °C en utilisant une plaque chauffante, l'humidité restante a été séchée à 80 °C dans l'étuve pendant 12 h. Ensuite, le produit final a été recuit à 600 °C pendant 12 heures sous gaz inerte (argon).

Les propriétés électrochimiques

L'évaluation des performances chimique des matériaux est réalisée avec différentes conditions expérimentales :

Le coating :

La conductivité des matériaux utilisés dans les accumulateurs d'énergie est un paramètre déterminant pour aboutir à des valeurs intéressantes des performances électrochimiques. Dans notre projet plusieurs sources de carbone sont utilisées pour faire un bon coating aux fluorophosphates. La dopamine et le polyéthylène glycole (PEG) sont deux sources de carbone testés afin d'augmenter la conductivité des matériaux et faciliter la migration des ions Na^+ entre les deux compartiments de la batterie pour donner des valeurs de capacité intéressantes.

Coating par la dopamine : le matériau fluorophosphate est mélangé avec des pourcentages appropriés en masse de la dopamine commerciale (Dopamine hydrochloride, 99%). Un broyage de 20 min dans l'éthanol pure est effectué afin d'homogénéiser la poudre,

après l'évaporation du solvant, un traitement thermique à 450°C durant 2 heures sous argon est nécessaire afin de finaliser le coating.

Coating par PEG : dans le cas de la polyéthylène glycol (PEG), des quantités bien déterminées du polymère PEG commercial sont solubilisées dans N-méthyl-pyrrolidine (NMP) comme solvant à 50°C. Après, le fluorophosphate est ajouté à la solution et le mélange est laissé sous agitation magnétique durant 24h, puis le solvant est évaporé à 120 °C. La poudre finale est broyée afin de préparer les électrodes.

La préparation des électrodes :

La préparation des électrodes actives peut se diviser en deux grandes étapes :

- La formulation : il s'agit de la préparation d'une solution visqueuse (80 % du matériau actif + 10 % du carbone noir + 10 % de la PVDF), appelée encre ou suspension ou « slurry » dans le solvant organique NMP.
- L'enduction : c'est l'étalement d'une manière uniforme de l'encre sur la surface une feuille d'aluminium par la technique « doctor blade coating ».

Après séchage, la suspension est découpée en cercles de diamètre entre 6 et 9 mm. C'est l'électrode active. L'électrode subit un séchage sous vide à 120°C pendant une nuit, avant d'être introduite en boîte à gants.

L'électrolyte :

Les électrolytes, jouent un rôle essentiel dans les batteries électrochimiques, ils assurent le transport des ions d'un compartiment à l'autre et sont un élément clé dans la conception de la batterie « idéale ». L'électrolyte est généralement adaptable aux matériaux d'électrode utilisés et aux conditions de fonctionnement.

Plusieurs électrolytes sont préparés, alors que les tests électrochimiques préliminaires ont montré que NaClO₄ 1M dans PC est l'électrolyte adéquat aux matériaux fluorophosphates.

Assemblage des cellules :

Dans cette étude on s'intéresse aux batteries type pile boutons. Le montage des piles boutons a été réalisé à l'intérieur de la boîte à gants, sous atmosphère inerte d'argon, pour éviter toutes réactions du sodium métallique et de l'électrolyte avec l'air (oxygène, eau et azote). Le sodium métallique est utilisé comme électrode de référence (appelé demi-pile), ce qui permet

d'observer et de déduire le comportement électrochimique d'électrode active (matériau fluorophosphate) durant le cyclage.

La pile bouton contient les composantes suivantes : deux boîtiers, l'un est supérieur (positif) et l'autre est inférieur (négatif), un ressort, le sodium métallique, un séparateur, le matériau fluorophosphate, une cale en acier, un joint d'étanchéité et un électrolyte. L'ordre des composantes entre les deux boîtiers est comme suit : boîtier inférieur, ressort, cale en acier, sodium métallique, séparateur imbibé de l'électrolyte, électrode actif boîtier supérieur. La pile ordonnée est scellée à l'intérieur de la boîte à gants.

Les propriétés électrochimiques des produits préparés, ont été obtenues en mode galvanostatique (intensité de courant fixe imposée à la pile). Le cyclage galvanostatique consiste en une charge de l'électrode considérée à courant constant, suivie d'une décharge, à courant constant de signe opposé, ou bien à la séquence inverse décharge-charge.

Description de l'invention : Pour atteindre des hautes performances électrochimiques, les matériaux composites $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ /dopamine et $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ /PEG ont été synthétisés par une technique simple permettant l'élaboration d'une quantité moyenne de 40 g avec des précurseurs à faible coût et des éléments abondants.

Le matériau à base de manganèse et du fer mélangé avec 15 % de dopamine pourrait être appliquer en cathode dans une demi-cellule électrochimique contre du sodium métallique en anode.

Le matériau à base de fer mélangé avec 15 % de PEG pourrait être appliquer en cathode dans une demi-cellule électrochimique contre du sodium métallique en anode.

Le détail des résultats expérimentaux est représenté ci-dessous :

Descriptive des figures :

Figure1 : Le diffractogramme des rayons X des matériaux synthétisés $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (a) et $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ (b).

Figure2 : Le thermogramme de la poudre $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ a) séchée sous gaz d'azote et b) après calcination sous air.

Figure3 : Le thermogramme de la poudre $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ a) séchée sous gaz d'azote et b) après calcination sous air.

Figure4 : Le spectre Raman des structures $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ et $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ calcinées et leurs courbes de déconvolution correspondantes.

Figure5 : Le tableau et la courbe EDX des matériaux $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ et $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$.

Figure6 : Les 50 premiers cycles charge-décharge à C/20 contre une électrode de sodium du matériau composite $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/\text{PEG}$.

Figure7 : Les 50 premiers cycles charge-décharge à C/20 contre une électrode de sodium du matériau composite $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}/\text{dopamine}$.

Résultats et discussion :

La **Figure1** montre les pics de diffraction des rayons X (DRX) caractéristiques de la phase orthorhombique P_{bcn} pour $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ et la phase monoclinique $P_{21/n}$ pour $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ sans phase secondaire. Les phases P_{bcn} et $P_{21/n}$ ont été indexée par le logiciel Match! [22-23] et ont montré les paramètres $a= 5.2270 \text{ \AA}$, $b= 13.8610 \text{ \AA}$ et $c= 11.7740 \text{ \AA}$ et $a= 13.6191 \text{ \AA}$, $b= 5.2912 \text{ \AA}$, $c= 13.6495 \text{ \AA}$, $\beta= 119.5820^\circ$ respectivement, qui sont en accord avec la littérature [15].

La **Figure2** montre l'analyse thermogravimétrique (ATG) produite sous azote (a) et sous air (b) du matériau $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$. La **Figure2** montre la stabilité du matériau $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ au-delà de leur température de calcination 600°C . L'ATG montre aussi la dégradation des impuretés de synthèse, en plus du carbone et de l'eau restants dans la structure. La mesure ATG faite sous air, montre la dégradation et le pourcentage du carbone dans la structure. L'ATG produite sous air permet de déduire le pourcentage restant du carbone même après calcination.

De même, la **Figure3** montre la stabilité du matériau $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ jusqu'à la température de 800°C où un pic de dégradation ait lieu. Ceci montre la stabilité thermique du matériau dopé par 50 % du manganèse par rapport au matériau pur $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$.

Le carbone restant en trace après calcination, est identifié dans la **Figure4** par la spectroscopie Raman, et représente des pics sp^2 de la structure désordonnée du graphite bande-D et la structure graphitique bande-G à 1345cm^{-1} et 1595cm^{-1} respectivement. En plus de faible pics qui caractérisent la structure du carbone sp^3 .

L'EDX est montré sur la **Figure5**, qui révèle des phases pures sans éléments secondaires de la composition $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (a) et $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ (b). La quantité de Na, Fe, P, O et F et Na, Fe, Mn, P, O et F sont approximativement identifiées comme 2:1:1:4:1 et 2:0,5:0,5:1:4:1 pour les matériaux $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ et $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ respectivement. La teneur en carbone identifiée par EDX représente le carbone résiduel du porte échantillon EDX.

L'analyse ICP, basée sur l'ionisation du manganèse et du fer, a confirmé la stœchiométrie à 50 % des métaux de transition avec des concentrations de 19,315 mg/L et 19,958 mg/L, respectivement.

Les performances électrochimiques des poudres $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ et $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$, qui ont été calcinées sous argon à 600°C, ont été caractérisées par des cycles de charge/décharge galvanostatique avec du sodium comme contre-électrode. Les capacités électrochimiques ont été calculées par la masse de $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ et $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ dans l'électrode équivalente à 80 % de la masse totale, y compris la masse de carbone.

La **Figure 6** montre les 50 premiers cycles de charge/décharge du matériau $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/\text{PEG}$. L'ajout du polymère PEG au matériau permet de favoriser sa stabilité de cyclage, des plateaux d'extraction et d'insertion au voisinage de 3 V ont été observés.

La **Figure 7** montre les 50 premiers cycles de charge/décharge du matériau dopé. Les premières décharges montrent des valeurs intéressantes par rapport à la littérature. La dopamine en plus du broyage améliore fortement la capacité gravimétrique arrivant à 272 mAh/g et qui reste presque réversible même au cinquième cycle. La capacité de décharge obtenue est considérée comme la plus élevée pour les matériaux d'électrode avec cette structure monoclinique de type $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$.

Références :

- [1] J.-M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, pp. 171–179, 2011
- [2] Y. Kim, K.-H. Ha, S. M. Oh, and K. T. Lee, "High-capacity anode materials for sodium-ion batteries," *Chemistry-A European Journal*, vol. 20, no. 38, pp. 11 980–11 992, 2014.
- [3] A. Ponrouch, R. Dedryvère, D. Monti, A. E. Demet, J. M. A. Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, P. Johansson, and M. R. Palacin, "Towards high energy density sodium-ion batteries through electrolyte optimization," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 8, pp. 2361–2369, 2013.
- [4] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-Gonzalez, and T. Rojo, "Na-ion batteries, recent advances, and present challenges to become low-cost energy storage systems," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 3, pp. 5884–5901, 2012

- [5] L. Zhao, T. Zhang, H. Zhao, and Y. Hou, "Polyanion-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries," *Materials Today Nano*, vol. 10, p. 100 072, 2020
- [6] B. L. Ellis, W. M. Makahnouk, W. Rowan-Weetaluktuk, D. Ryan, and L. F. Nazar, "Crystal structure and electrochemical properties of A_2MPO_4F fluorophosphates ($A=Na, Li; M=Fe, Mn, Co, Ni$)," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 1059–1070, 2010.
- [7] F. Cheng, J. Liang, Z. Tao, and J. Chen, "Functional materials for rechargeable batteries," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 15, pp. 1695–1715, 2011.
- [8] J. S. Ko, V. V. Doan-Nguyen, H.-S. Kim, X. Petrissans, R. H. DeBlock, C. S. Choi, J. W. Long, and B. S. Dunn, "High-rate capability of Na_2FePO_4F nanoparticles by enhancing surface carbon functionality for Na-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 35, pp. 18 707–18 715, 2017.
- [9] H. Kondo, H. Sawada, C. Okuda, and T. Sasaki, "Influence of the active material on the electronic conductivity of the positive electrode in lithium-ion batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 166, no. 8, A1285, 2019.
- [10] D. Cui, S. Chen, C. Han, C. Ai, and L. Yuan, "Carbothermal reduction synthesis of carbon-coated Na_2FePO_4F for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 301, pp. 87–92, 2016.
- [11] J. Zhou, J. Zhou, Y. Tang, Y. Bi, C. Wang, D. Wang, and S. Shi, "Synthesis of Na_2FePO_4F/C and its electrochemical performance," *Ceramics International*, vol. 39, no. 5, pp. 5379–5385, 2013.
- [12] W. Song, X. Ji, Z. Wu, Y. Zhu, Y. Yao, K. Huangfu, Q. Chen, and C. E. Banks, " Na_2FePO_4F cathode utilized in hybrid-ion batteries: A mechanistic exploration of ion migration and diffusion capability," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 8, pp. 2571–2577, 2014.
- [13] Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuhara, T. Inamasu, R. Okuyama, I. Nakai, and S. Komaba, "Synthesis and electrode performance of carbon-coated Na_2FePO_4F for rechargeable Na batteries," *Electrochemistry Communications*, vol. 13, no. 11, pp. 1225–1228, 2011.
- [14] Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuhara, T. Inamasu, R. Okuyama, I. Nakai, and S. Komaba, "A comparison of crystal structures and electrode performance between Na_2FePO_4F and $Na_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4F$ synthesized by solid-state method for rechargeable Na-ion batteries," *Electrochemistry*, vol. 80, no. 2, pp. 80–84, 2012.

- [15] N. Recham, J.-N. Chotard, L. Dupont, K. Djellab, M. Armand, and J.-M. Tarascon, "Ionothermal synthesis of sodium-based fluorophosphate cathode materials," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, no. 12, A993, 2009.
- [16] D. Jin, H. Qiu, F. Du, Y. Wei, and X. Meng, "Co-doped $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ fluorophosphates as a promising cathode material for rechargeable sodium-ion batteries," *Solid State Sciences*, vol. 93, pp. 62–69, 2019.
- [17] X. Wu, J. Zheng, Z. Gong, and Y. Yang, "Sol-gel synthesis and electrochemical properties of fluorophosphates $\text{Na}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.7, 1$) composite as cathode materials for lithium-ion battery," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 46, pp. 18 630–18 637, 2011.
- [18] B. Vertruyen, N. Eshraghi, C. Piffet, J. Bodart, A. Mahmoud, and F. Boschini, "Spray-drying of electrode materials for lithium-and sodium-ion batteries," *Materials*, vol. 11, no. 7, p. 1076, 201.
- [19] H. Li, T. Wang, S. Wang, X. Wang, Y. Xie, J. Hu, Y. Lai, and Z. Zhang, "Scalable synthesis of the $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ cathode through an economical and reliable approach for sodium-ion batteries," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 9, no. 35, pp. 11 798–11 806, 2021
- [20] Z. El Kacemi, Z. Mansouri, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Balli, and O. Mounkachi, "First principle calculations on pristine and Mn-doped iron fluorophosphates as sodium-ion battery cathode materials," *Computational Materials Science*, vol. 206, p. 111 292, 2022.
- [21] T. Birsa Čelič, T., Jagličič, K. Lazar, and N. Zabukovec Logar, "Structure and magnetic properties of a new iron (II) citrate coordination polymer," *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, vol. 69, no. 5, pp. 490–495, 2013.
- [22] C. Impact, *Match! Phase Identification from Powder Diffraction*, 2014.
- [23] A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, and R. Rizzi, "Qualx2.0: A Qualitative Phase Analysis Software Using the Freely Available Database POW-COD," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 48, no. 2, pp. 598–603, 2015.

Revendications :

1. Matériau composite de la famille fluorophosphates pour électrode positive de batteries Li-ion, Na-ion, K-ion ou système hybride caractérisé en ce qu'il comprend les composants organiques polyéthylène glycol, dopamine, polydopamine, nitrure de carbone graphitique, polyanilines, polypyrènes, polyazulènes, polypyrroles, polyazulènes ou polyvinylpolypyrrolidone.
2. Matériau composite selon la revendication 1 synthétisé à base de l'acide phosphorique comme précurseur de départ.
3. Matériau composite selon quelconque des revendications caractérisé de formule $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{K}_c(\text{M}_y\text{M}'_z)\text{PO}_4\text{F}$ avec
 $a+b+c=2$ ou 1
 $\text{M}, \text{M}' = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Sc}, \text{Mo}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{V}, \text{Sn}, \text{Cd}, \text{Ga}, \text{et Zr},$
 $y+z=1$.

Ou de formule $(\text{Na}_a\text{Li}_b\text{K}_c)(\text{M}_y\text{M}'_z)\text{O}_{(2x)}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{(3-2x)}$ avec
 $a+b+c=3$,
 $\text{M}, \text{M}' = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Sc}, \text{Mo}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{V}, \text{Sn}, \text{Cd}, \text{Ga}, \text{et Zr},$
 $y+z=2$ et $0 \leq x \leq 1$.
4. Procédé d'élaboration du matériau composite à partir des étapes suivantes :
 - Complexation du métal de transition M à l'état M^{2+} sous forme de citrate Fe(II) et/ Mn(II).
 - Ajout de NaF, et H_3PO_4 et NaOH et obtention d'une solution homogène.
 - Séchage à 200 °C et calcination à 600 °C pendant 12 heures sous gaz inerte (argon).

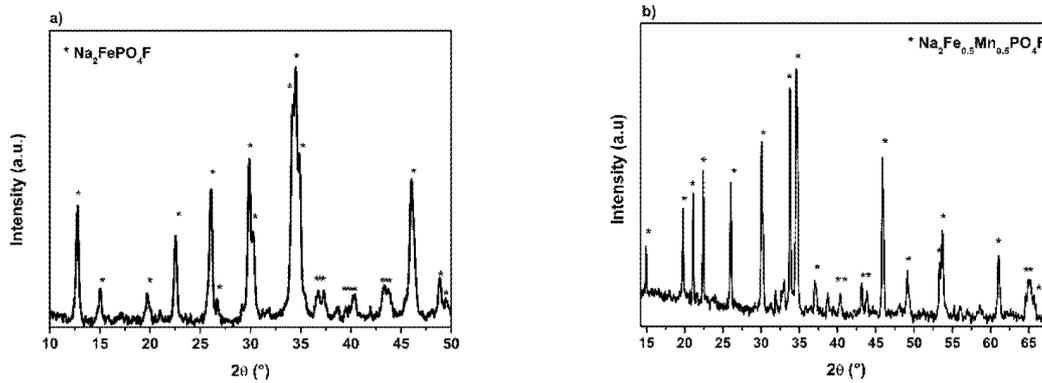


Figure1

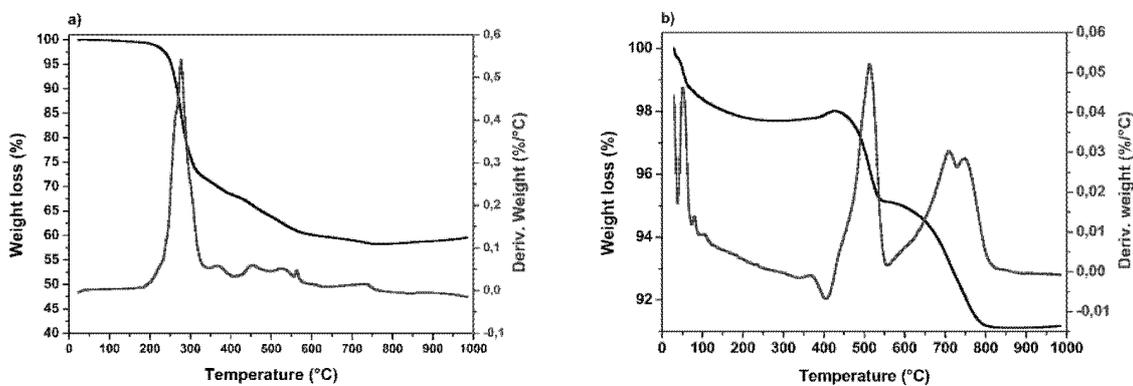


Figure2

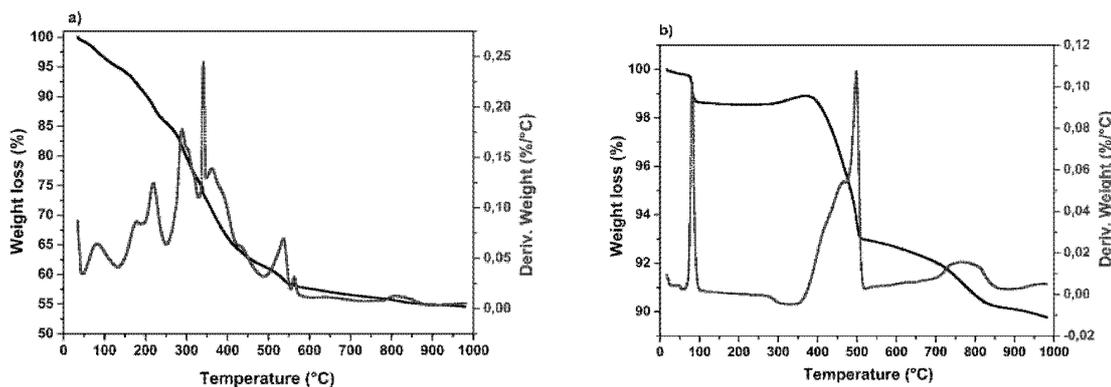


Figure3

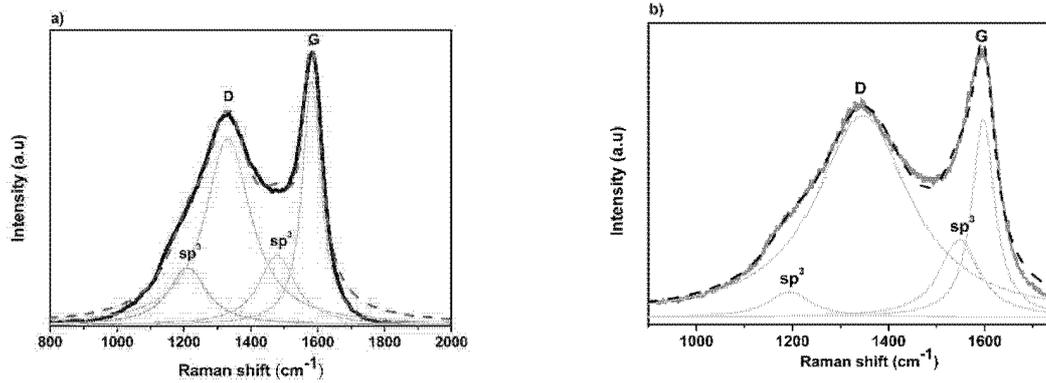


Figure4

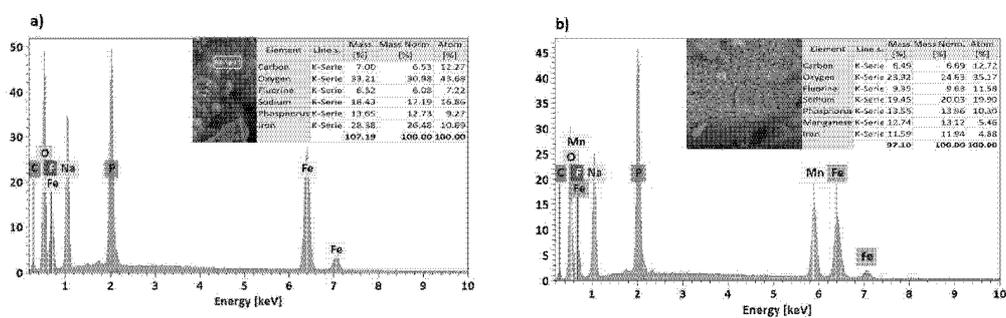


Figure5

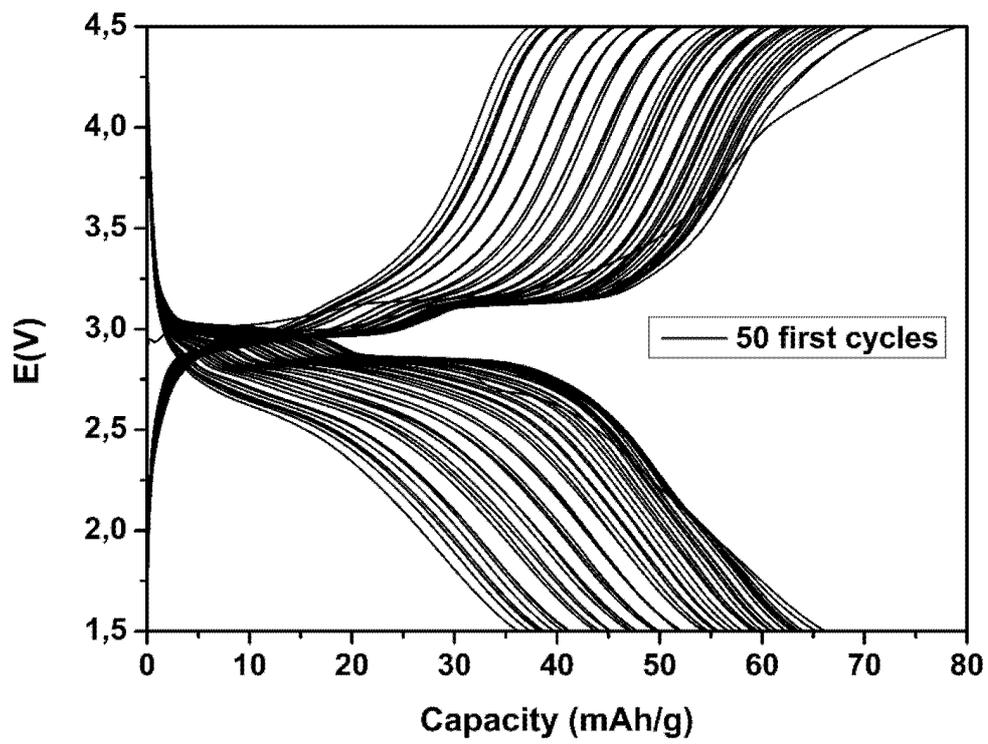


Figure6

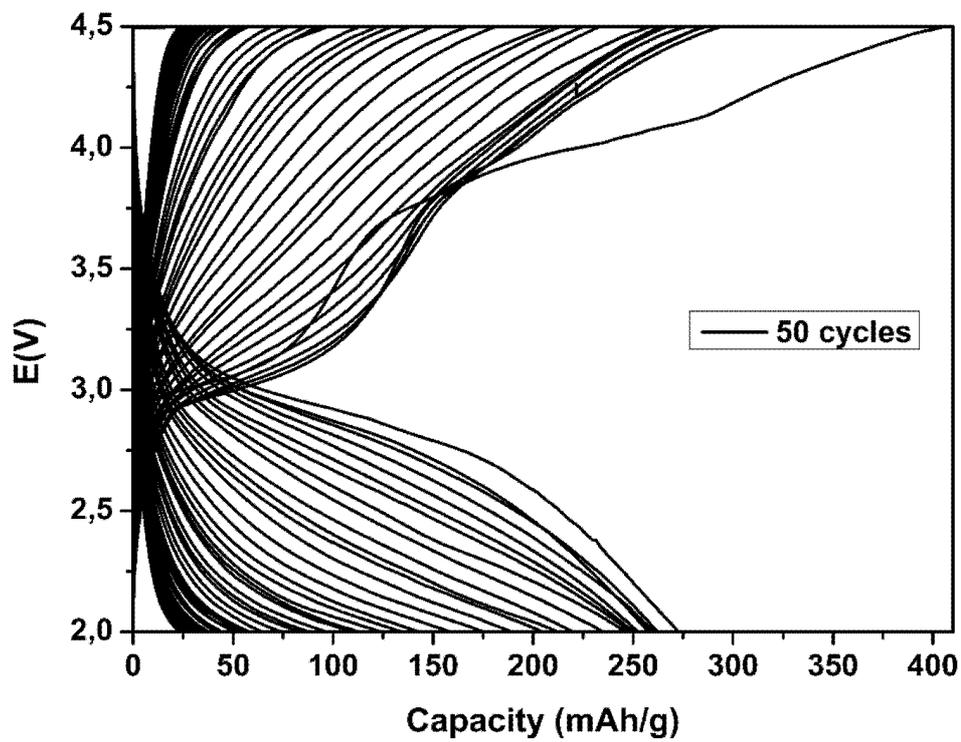
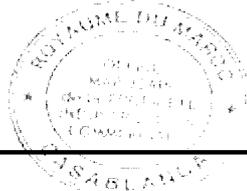


Figure7

**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)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 56609	Date de dépôt : 06/05/2022
Déposant : Université Internationale de Rabat and Institut de Recherche en Énergie Solaire et Énergies Nouvelles (IRESEN)	
Intitulé de l'invention : Nouveaux matériaux composites à base de fluorophosphates comme électrodes positives des batteries.	
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 http://worldwide.espacenet.com , 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 forme et de clarté	
<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 : 03/11/2022
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

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

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

- Description
9 Pages
- Revendications
1-4
- Planches de dessin
4 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : H01M10/0525; H01M4/36; H01M4/58; H01M4/62;
CPC : H01M10/0525; H01M4/36; H01M4/58; H01M4/62;

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	CN107819115A • 2018-03-20 • UNIV BEIJING SCIENCE & TECH	1-2
A	Description, revendications	3-4
X	CN109755514A • 2019-05-14 • DALIAN BOLONG NEW MAT CO LTD	1-2
A	Description, revendications	3-4
X	CN108682811A • 2018-10-19 • UNIV CENTRAL SOUTH	1-2
A	Description, revendications	3-4
X	CN105655565A • 2016-06-08 • UNIV SOOCHOW	1-2
A	Description, revendications	3-4

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 3-4 Revendications 1-2	Oui Non
Activité inventive	Revendications 3-4 Revendications 1-2	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-4 Revendications aucune	Oui 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 : CN107819115A
D2 : CN109755514A
D3 : CN108682811A
D4 : CN105655565A

1. Nouveauté

Le document D1 (cf. revendications 1, 3, 4) divulgue un matériau composite fluorophosphate utilisé comme cathode dans une batterie Na-ion comprenant une source de carbone qui peut être le polyéthylène glycol et une source de phosphore qui peut être de l'acide phosphorique.

Le document D2 (cf. revendications 1, 3, 4) divulgue un matériau composite fluorophosphate utilisé comme cathode dans une batterie Li-ion comprenant une source de carbone qui peut être le polyéthylène glycol et une source de phosphore qui peut être de l'acide phosphorique.

Le document D3 (cf. revendications 1, 7, 9) divulgue un matériau composite fluorophosphate utilisé comme cathode dans une batterie Li-ion comprenant une source de carbone qui peut être le polyéthylène glycol et une source de phosphore qui peut être de l'acide phosphorique.

Le document D4 (cf. revendications 1, 5, 6) divulgue un matériau composite fluorophosphate utilisé comme cathode dans une batterie Na-ion comprenant une source de carbone qui peut être le polyéthylène glycol ou la polydopamine et une source de phosphore qui peut être de l'acide phosphorique.

L'objet des revendications 1-2 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 3-4, par conséquent, l'objet des revendications 3-4 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 la technique le plus proche de l'objet des revendications 3-4, (cf. revendications 1, 3, 4) divulgue un matériau composite fluorophosphate de formule $\text{Na}_3\text{V}_2\text{-xCax}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, utilisé comme cathode dans une batterie Na-ion comprenant une source de carbone qui peut être le polyéthylène glycol et une source de phosphore qui peut être de l'acide phosphorique.

L'objet de la revendication diffère de D1 par la formule générale du matériau composite.

Vu l'absence des tests comparatifs entre le matériau objet de la revendication 3 et celui de D1, le problème technique objectif peut être formulé comme la fourniture d'un matériau composite de type fluorophosphate, alternatif à celui de D1.

L'homme du métier, l'électrochimiste spécialiste des batteries, ne trouve aucune incitation de D1, D2, D3 ou D4, considérés seuls ou combinés, lui permettant de déduire la formule du matériau selon la revendication 3, et ce sans l'exercice d'une activité inventive.

De même, aucun des documents D1, D2, D3 ou D4, ne fournit une incitation à l'homme du métier lui permettant de préparer le matériau composite selon la méthode de la revendication 4, sans qu'il exerce une activité inventive.

L'objet des revendications 3-4 implique 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.