

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 17.06.13.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.12.14 Bulletin 14/51.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public —
FR et UNIVERSITE MONTPELLIER II SCIENCES ET
TECHNIQUES Etablissement public — FR.

72 Inventeur(s) : MONCONDUIT LAURE, DARWICHE
ALI, FULLENWARTH JULIEN, STIEVANO LORENZO
et SOUGRATI MOULAY TAHAR.

73 Titulaire(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public,
UNIVERSITE MONTPELLIER II SCIENCES ET TECH-
NIQUES Etablissement public.

74 Mandataire(s) : IPSILON - BREMA-LOYER Société
par actions simplifiée.

54 UTILISATION DE NOUVEAUX COMPOSES A TITRE DE MATIERE ACTIVE D'ELECTRODE NEGATIVE DANS
UNE BATTERIE SODIUM-ION.

57 La présente invention est relative à l'utilisation de nou-
veaux composés précurseurs d'alliage(s) de sodium, à titre
de matière active d'électrode négative dans une batterie so-
dium-ion, ainsi qu'à une électrode négative comprenant un
tel composé précurseur d'alliage(s) de sodium, et à une bat-
terie sodium-ion comportant une telle électrode négative.



La présente invention concerne l'utilisation de nouveaux composés précurseurs d'alliage(s) de sodium, à titre de matière active d'électrode négative dans une batterie sodium-ion ainsi qu'une électrode négative comprenant un tel composé précurseur d'alliage(s) de sodium, et une batterie sodium-ion comportant
5 une telle électrode négative.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

Les batteries au lithium sont devenues des constituants indispensables dans la plupart des dispositifs électroniques portables et elles sont largement étudiées pour une utilisation dans les véhicules électriques ainsi que dans le domaine du stockage d'énergie. Cependant, leur avenir risque d'être compromis, du fait d'une
10 part, que la ressource en lithium est limitée et d'autre part, que le coût des matières premières à base de lithium a presque doublé depuis leur première utilisation en 1991 jusqu'à aujourd'hui, et augmente encore en raison de la demande globale croissante en accumulateurs lithium-ion. Ainsi, bien que des batteries au lithium recyclables commencent à être proposées, les batteries sodium-ion pourraient
15 constituer une solution alternative de choix et remplacer les batteries au lithium, notamment grâce à la plus grande disponibilité des précurseurs du sodium dans la nature (croûte terrestre, eau de mer, etc...) et leur faible coût.

Les batteries au sodium ont généralement une cathode dans laquelle la matière active est un composé capable d'insérer des ions sodium de manière
20 réversible, un électrolyte comprenant un sel de sodium facilement dissociable, et une anode dont la matière active est une feuille de sodium Na^0 ou d'un alliage de sodium, ou un composé capable d'insérer des ions sodium de manière réversible à un potentiel inférieur à celui de la matière active de la cathode.

Les divers constituants d'une batterie au sodium sont choisis de manière à
25 produire au coût le plus faible possible, des batteries qui ont une densité d'énergie élevée, une bonne stabilité au cyclage et qui fonctionnent avec sécurité.

Il est connu d'utiliser le sodium dans des batteries Na/S qui fonctionnent à température élevée pour du stockage de l'ordre du mégawatt. On connaît également les systèmes Na/ NiCl_2 pour les véhicules électriques. Mais ces deux types de
30 batteries (batteries ZEBRA®) ne fonctionnent que dans un domaine de températures élevées (de l'ordre de 270-300°C), où elles bénéficient de la conductivité élevée des céramiques β -aluminate.

Bien que la plupart des recherches menées récemment se soient focalisées sur la conception d'électrodes positives pour des batteries sodium-ion, des électrodes négatives à base de matériaux carbonés autres que le graphite ont également été proposées. En effet, il est connu que le graphite possède de faibles propriétés d'insertion du sodium, notamment en raison du fait que le sodium présente un rayon ionique environ 55% supérieur à celui du lithium, rendant difficile son intercalation dans certains matériaux d'anode. Ainsi, Komaba *et al.* [*Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21, 20, 3859–3867] ont proposé l'utilisation du carbone « dur » (carbone contenant majoritairement des atomes de carbone sp^2) comme matière active d'anode dans une batterie sodium-ion. L'absorption des ions sodium sur les surfaces des nanopores du carbone « dur » facilite leur insertion et permet d'obtenir des capacités spécifiques de l'ordre de 250 mAh/g. Cependant, le principal inconvénient des carbones « durs » est la consommation d'une partie du courant, et donc des ions sodium provenant de l'électrode positive lors de la première charge, avec pour résultat la formation, sur l'électrode négative, d'une couche protectrice, dite de passivation, qui prévient une réaction ultérieure de l'électrolyte sur l'électrode négative dans laquelle vient s'insérer le sodium. Ce phénomène provoque une diminution de la densité d'énergie de la batterie et une perte de la capacité initiale de 15 à 25 % au premier cycle.

Très récemment, Darwiche *et al.* [*J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 20805-20811] ont montré que de l'antimoine pur Sb de taille micrométrique peut également être utilisé en tant que matière active d'anode dans une batterie sodium-ion pour atteindre de bonnes performances électrochimiques, voire supérieures à celles obtenues dans une batterie lithium-ion. En effet, la capacité spécifique initiale dans une batterie sodium-ion est de 600 mAh/g et elle est maintenue sur 160 cycles, alors que dans une batterie lithium-ion, la capacité spécifique initiale est d'environ 640 mAh/g et elle diminue fortement après 15 cycles. Cependant, l'antimoine présente les inconvénients d'être d'une part, un élément très toxique et d'autre part, une ressource non renouvelable amenée à disparaître du fait de l'exploitation humaine intensive. En effet, l'épuisement de l'antimoine devrait être définitif dès 2022.

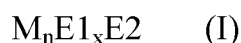
Darwiche *et al.* [*Electrochem. Comm.*, **2013**, 32, 18-21] ont également décrit que l'utilisation de SnSb comme matière active d'anode dans une batterie sodium-ion permet d'atteindre de bonnes performances électrochimiques en termes de capacité spécifique et de stabilité au cyclage (capacité spécifique de 525 mAh/g maintenue sur 125 cycles). Cependant, l'antimoine présente les inconvénients précités et l'étain est, comme l'antimoine, une ressource non renouvelable amenée

à disparaître du fait de l'exploitation humaine intensive. En effet, l'épuisement de l'étain devrait être définitif dès 2022.

LA PRESENTE INVENTION

Le but de la présente invention est de pallier tout ou en partie les inconvénients précités en proposant l'utilisation de nouveaux composés précurseurs d'alliages de sodium, comme matière active d'anode dans une batterie au sodium et conduisant à de bonnes performances électrochimiques dans des conditions de sécurité. En particulier, la présente invention a pour but d'utiliser dans une batterie sodium-ion de nouveaux composés précurseurs d'alliages de sodium moins toxiques pour l'environnement que ceux de l'art antérieur, potentiellement recyclables et qui comprennent des quantités diminuées en éléments amenés à disparaître pendant la prochaine décennie.

A cet effet, la présente invention a pour objet l'utilisation d'un nouveau composé précurseur d'alliage(s) de sodium, répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- M est un métal de transition choisi parmi Co, Ni et Fe ;
- E1 et E2 sont des éléments choisis parmi In, Bi, Ge, Sn, Sb et P ;
- les valeurs de n et x sont telles que le composé de formule (I) est électriquement neutre ;

avec les conditions suivantes :

- lorsque $n = 0$ et $x = 0$, alors E2 est choisi parmi In, Bi et Ge ;
- lorsque $n = 0$ et $x \neq 0$, alors E1 et E2 sont différents l'un de l'autre et sont choisis parmi In, Bi, Ge, Sn, Sb et P, avec x tel que $0,1 \leq x \leq 2$; étant entendu que lorsque $x = 1$ et E1 (respectivement E2) est Sn, alors E2 (respectivement E1) est différent de Sb ;
- lorsque $n \neq 0$, alors $x = 0$, et E2 est choisi parmi In, Bi, Ge, Sn, Sb et P, avec n tel que $0,1 \leq n \leq 3$;

à titre de matière active d'électrode négative dans une batterie sodium-ion.

La demanderesse a découvert que ces composés de formule (I), précurseurs d'alliage(s) de sodium, peuvent être utilisés comme matière active d'anode dans une batterie sodium-ion et conduisent à d'excellentes performances

électrochimiques, en termes de capacité spécifique initiale, stabilité au cyclage et efficacité coulombique, lesdites performances étant équivalentes, voire meilleures que celles obtenues en utilisant les mêmes composés de formule (I) comme matière active d'anode dans une batterie lithium-ion. Ce résultat est surprenant compte tenu du fait que l'atome de sodium étant bien plus gros que l'atome de lithium, on peut s'attendre à ce que son insertion dans la matière active génère une expansion volumique bien plus importante pendant le cyclage, c'est-à-dire lors de la formation de l'alliage le plus sodaté, que celle qui est engendrée par l'insertion du lithium, et de ce fait, conduise à une détérioration des performances électrochimiques. Contre toute attente, il s'est pourtant avéré que le passage de chacun des composés de formule (I) utilisés selon l'invention, à l'alliage le plus sodaté lors du cyclage, induit une expansion volumique très importante, de l'ordre de 400 à 550% environ, et que les propriétés électrochimiques n'en sont pas, pour autant, affectées.

Par ailleurs, l'utilisation de ces composés de formule (I) dans une batterie sodium-ion plutôt que dans une batterie lithium-ion permet d'éviter en tout ou partie la dégradation de l'électrolyte à la surface de l'électrode, notamment de par le fait que le potentiel du couple Na^+/Na est plus élevé que le potentiel du couple Li^+/Li .

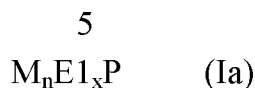
De plus, la présence dans les composés de formules (I) d'un métal de transition M ou d'un élément E1 lorsque l'élément E2 est de l'antimoine ou de l'étain, permet de diminuer les quantités desdits antimoine et étain utilisées dans lesdits composés de formule (I).

Enfin, les composés de formule (I) comprenant un métal de transition M présentent une meilleure conduction électronique, notamment lors de la charge de la batterie.

Lorsque le composé de formule (I) comprend un métal de transition M et un élément E2 ou comprend les deux éléments E1 et E2 mais pas de métal M, ledit composé peut être obtenu selon des méthodes bien connues de l'homme du métier par réaction de M et E2 ou de E1 et E2 sous forme de poudres soit dans un broyeur (mécanosynthèse), soit dans un tube scellé sous vide à haute température.

Lorsque le composé de formule (I) comprend uniquement un élément E2, ledit composé peut être utilisé directement sous forme de poudre tel que reçu des fabricants, ou peut être broyé dans un broyeur.

Selon une première variante, le composé utilisé selon l'invention répond à la formule (Ia) suivante :



dans laquelle :

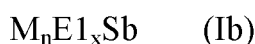
- M est un métal de transition choisi parmi Co, Ni et Fe ;
- E1 est un élément choisi parmi In, Bi, Ge, Sn et Sb ;
- 5 - les valeurs de n et x sont telles que le composé de formule (Ia) est électroniquement neutre ;

avec les conditions suivantes :

- lorsque $n = 0$ et $x \neq 0$, alors x est tel que $0,1 \leq x \leq 1$;
 - lorsque $n \neq 0$ et $x = 0$, alors n est tel que $0,1 \leq n \leq 3$.
- 10 Le phosphore étant un élément léger, sa présence dans les composés de formule (Ia) permet de fournir des matières actives d'anodes pouvant atteindre de fortes capacités massiques dans une batterie sodium-ion.

Dans le cadre de cette première variante, on préférera avantageusement utiliser les composés choisis parmi SnP_3 (ce qui correspond à un composé de
15 formule (Ia) avec $n = 0$ et $x = 1/3$) et NiP_3 (ce qui correspond à un composé de formule (Ia) avec $x = 0$ et $n = 1/3$).

Selon une deuxième variante, le composé utilisé selon l'invention répond à la formule (Ib) suivante :



20 dans laquelle :

- M est un métal de transition choisi parmi Co, Ni et Fe ;
- E1 est un élément choisi parmi In, Bi, Ge, Sn et P ;
- les valeurs de n et x sont telles que le composé de formule (Ib) est électroniquement neutre ;

25 avec les conditions suivantes :

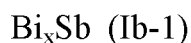
- lorsque $n = 0$ et $x \neq 0$, alors x est tel que $0,1 \leq x \leq 1$;
- lorsque $n \neq 0$ et $x = 0$, alors n est tel que $0,1 \leq n \leq 3$.

Les antimonures de formule (Ib) utilisés selon l'invention présentent des quantités diminuées en antimoine grâce à la présence du métal de transition M ou
30 de l'élément E1. Ils présentent donc une toxicité réduite par comparaison avec de l'antimoine pur. Par ailleurs, lesdits antimonures de formule (Ib) sont très denses

(densités comprises entre 6 et 8) et permettent ainsi d'atteindre de fortes capacités volumiques dans une batterie sodium-ion.

Dans le cadre de cette deuxième variante, on préférera avantageusement utiliser les composés choisis parmi CoSb_3 (ce qui correspond à un composé de formule (Ib) avec $n = 1/3$ et $x = 0$), NiSb_2 (ce qui correspond à un composé de formule (Ib) avec $n = 1/2$ et $x = 0$) et FeSb_2 (ce qui correspond à un composé de formule (Ib) avec $n = 1/2$ et $x = 0$).

Dans un mode de réalisation particulier de cette deuxième variante, le composé utilisé selon l'invention à titre de matière active d'électrode négative dans une batterie sodium-ion répond à la formule (Ib-1) suivante :



dans laquelle :

- la valeur de x est telle que le composé de formule (Ib-1) est électriquement neutre ;
- x est tel que $0,1 \leq x < 1$ et de manière encore plus préférée, x est tel que $0,2 < x < 0,4$.

Les composés de formule (Ib-1) utilisés selon l'invention présentent des quantités diminuées en antimoine grâce à la présence du bismuth.

Selon une troisième variante, le composé utilisé selon l'invention à titre de matière active dans une batterie sodium-ion est SnGe .

L'invention a également pour objet une électrode négative pour une batterie sodium-ion comprenant :

(i) 45 à 75% environ d'une matière active répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- M est un métal de transition choisi parmi Co, Ni et Fe ;
- E1 et E2 sont des éléments choisis parmi In, Bi, Ge, Sn, Sb et P ;
- les valeurs de n et x sont telles que le composé de formule (I) est électriquement neutre ;
- avec les conditions suivantes :
 - lorsque $n = 0$ et $x = 0$, alors E2 est choisi parmi In, Bi et Ge ;

- les pourcentages étant exprimés en masse par rapport à la masse totale de l'électrode.

(i) 55 à 75% environ de matière active répondant à la formule (I) telle que définie ci-dessus,

- (iii) 15 à 25% environ d'un agent conférant une conductivité électronique.

(i) 60 à 67% environ d'une matière active répondant à la formule suivante :



- M est un métal de transition choisi parmi Co, Ni et Fe ;

- E1 est un élément choisi parmi In, Bi, Ge, Sn et Sb ;

25 - les valeurs de n et x sont telles que le composé de formule (Ia) est électriquement neutre ;

avec les conditions suivantes :

- lorsque $n = 0$ et $x \neq 0$, alors x est tel que $0,1 \leq x \leq 1$;

- lorsque $n \neq 0$ et $x = 0$, alors n est tel que $0,1 \leq n \leq 3$.

- (ii) 12 à 20 % environ d'un liant,

- 30 (iii) 18 à 25% environ d'un agent conférant une conductivité électronique.

Les liants utilisables selon l'invention sont de préférence choisis parmi la carboxyméthylcellulose (CMC), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le copolymère de styrène et butadiène (SBR) et leurs mélanges. Parmi ces liants, la CMC et le PVDF sont particulièrement préférés.

5 Les agents conférant une conductivité électronique utilisables selon l'invention sont de préférence choisis parmi le noir de carbone, les fibres de carbone à croissance en phase vapeur (VGCF-S pour « *vapor ground carbon fibers* » en anglais), les nanotubes de carbone, le carbone SP et leurs mélanges. Parmi lesdits agents, le noir de carbone et les fibres de carbone à croissance en
10 phase vapeur sont particulièrement préférés.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, l'électrode négative comprend une quantité surfacique de matière active allant de $1,5 \text{ mg/cm}^2$ à 5 mg/cm^2 environ.

De préférence, l'électrode négative de l'invention présente une épaisseur
15 allant de 10 à 150 μm environ.

L'invention a également pour objet une batterie sodium-ion comprenant au moins une électrode négative en contact avec un collecteur de courant, au moins une électrode positive en contact avec un collecteur de courant, lesdites électrodes négative et positive étant séparées l'une de l'autre par un électrolyte, ladite batterie
20 étant caractérisée en ce que l'électrode négative est telle que définie précédemment.

L'électrode positive d'une batterie selon l'invention comprend une matière active, éventuellement un agent conférant une conductivité électronique et éventuellement un liant, ladite électrode positive étant capable d'insérer réversiblement des ions Na^+ à un potentiel supérieur au potentiel de fonctionnement
25 de l'électrode négative. A titre d'exemple de matière active, on peut citer :

- les fluorophosphates lamellaires $\text{Na}_2\text{TPO}_4\text{F}$ dans lesquels T représente un élément divalent choisi parmi Fe, Mn, Co, et Ni, qui peuvent être remplacés partiellement par Mg ou Zn,
- des fluorophosphates différents des fluorophosphates précités, lesdits
30 fluorophosphates étant choisis parmi $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ et NaVPO_4F ;
- les fluorosulfates $\text{NaT}'\text{SO}_4\text{F}$ dans lesquels T' représente au moins un élément choisi parmi Fe, Mn, Co, V et Ni, dont une partie peut être remplacée par Mg et une partie des groupements sulfates SO_4^{2-} peut être remplacée par le
35 groupement iso-stère et iso-charge PO_3F^{2-} ;

- les polysulfures Na_2S_n ($1 \leq n \leq 6$), et les sels de sodium du dimercapthiadiazole et du dimercaptooxazole ;
- les dithiocarbamates $\text{Na}[\text{CS}_2\text{NR}'\text{R}'']$ dans lesquels chacun des groupes R' et R'' représente un radical méthyle, éthyle, ou propyle, ou bien R' et R'' formant un cycle (par exemple la pyrrolidine ou la morpholine).

Le collecteur de courant de l'électrode positive et le collecteur de courant de l'électrode négative conforme à l'invention sont constitués par un matériau conducteur.

Dans un mode de réalisation particulier, le matériau conducteur du collecteur de courant de l'électrode négative selon l'invention et le matériau conducteur du collecteur de courant de l'électrode positive sont des matériaux métalliques qui peuvent être choisis indépendamment l'un de l'autre, par exemple parmi l'aluminium, le cuivre, un acier, et le fer.

Dans un mode de réalisation particulier, le collecteur de courant de l'électrode négative selon l'invention et le collecteur de courant de l'électrode positive présentent une épaisseur allant de 15 à 30 μm environ.

L'électrolyte de la batterie est une solution d'un sel de sodium dans un solvant.

Le sel de sodium est de préférence choisi parmi les sels de sodium d'acides forts, tels que par exemple NaClO_4 , NaBF_4 , NaPF_6 , Na_2SO_4 , NaNO_3 , Na_3PO_4 , Na_2CO_3 et les sels de sodium ayant un anion perfluoroalcanesulfonate, bis-(perfluoroalkylsulfonyl) imides tels que le sodium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (NaTFSI), bis(perfluoroalkylsulfonyl) méthane ou tris(perfluoroalkylsulfonyl)méthane. Parmi de tels sels, NaClO_4 , NaPF_6 et NaTFSI sont particulièrement préférés.

Le solvant peut être un solvant liquide, éventuellement gélifié par un polymère, ou un solvant polymère polaire éventuellement plastifié par un liquide.

Le solvant liquide est de préférence un solvant organique liquide aprotique polaire choisi par exemple parmi les éthers linéaires et les éthers cycliques, les esters, les nitriles, les dérivés nitrés, les amides, les sulfones, les sulfolanes, les alkylsulfamides et les hydrocarbures partiellement hydrogénés. Les solvants particulièrement préférés sont le diéthyléther, le diméthoxyéthane, le glyme, le tétrahydrofurane, le dioxane, le diméthyltétrahydrofurane, le formiate de méthyle ou d'éthyle, le carbonate de propylène, d'éthylène, de vinylène ou de fluoroéthylène, les carbonates d'alkyle (notamment le carbonate de diméthyle, le

carbonate de diéthyle et le carbonate de méthylpropyle), les butyrolactones, l'acéto-
nitrile, le benzonitrile, le nitrométhane, le nitrobenzène, la diméthylformamide, la
diéthylformamide, la N-méthylpyrrolidone, la diméthylsulfone, la tétraméthylène
sulfone, la tétraméthylène sulfone et les tétraalkylsulfonamides ayant de 5 à 10
5 atomes de carbone.

Le solvant polymère polaire peut être choisi parmi les polymères solvatants,
réticulés ou non, portant ou non des groupes ioniques greffés. Un polymère
solvatant est un polymère qui comporte des unités solvatantes contenant au moins
un hétéroatome choisi parmi le soufre, l'oxygène, l'azote et le fluor. A titre
10 d'exemple de polymères solvatants, on peut citer les polyéthers de structure
linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base de
poly(oxyde d'éthylène), ou les copolymères contenant le motif oxyde d'éthylène ou
oxyde de propylène ou allylglycidyléther, les polyphosphazènes, les réseaux
réticulés à base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ou les réseaux
15 obtenus par polycondensation et portant des groupements qui permettent
l'incorporation de groupements réticulables. On peut également citer les
copolymères à blocs dans lesquels certains blocs portent des fonctions qui ont des
propriétés rédox. Bien entendu, la liste ci-dessus n'est pas limitative, et tous les
polymères présentant des propriétés solvatantes peuvent être utilisés.

20 Le solvant de l'électrolyte peut comprendre simultanément un solvant
liquide aprotique choisi parmi les solvants liquides aprotiques cités ci-dessus et un
solvant polymère polaire comprenant des unités contenant au moins un
hétéroatome choisi parmi le soufre, l'azote, l'oxygène et le fluor. A titre d'exemple
d'un tel polymère polaire, on peut citer les polymères qui contiennent
25 principalement de unités dérivées de l'acrylonitrile, du fluorure de vinylidène, de la
N-vinylpyrrolidone ou du méthacrylate de méthyle. La proportion de liquide
aprotique dans le solvant peut varier de 2% (correspondant à un solvant plastifié) à
98% environ (correspondant à un solvant gélifié).

Dans un mode de réalisation particulier, chacune des électrodes d'une
30 batterie selon l'invention est constituée par un film mince, ledit film mince étant de
préférence d'épaisseur inférieure à 100 μm environ, et de manière encore plus
préférée, d'épaisseur inférieure à 50 μm environ. Lorsque l'électrolyte est un
électrolyte solide polymère, il est également sous forme de film mince d'épaisseur
allant de 100 à 300 μm environ. Lorsque l'électrolyte est un électrolyte liquide,
35 ledit liquide imprègne un séparateur sous forme d'un film mince d'épaisseur allant
de 100 à 300 μm environ.

Dans un mode de réalisation particulier, l'électrolyte comprend 5% en volume de carbonate de fluoroéthylène environ.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

5

EXEMPLES

Les matières premières utilisées dans les exemples, sont listées ci-après :

- Poudre d'étain Sn, Aldrich, taille des particules de 10 μm , pureté > 99%,
- Poudre d'antimoine Sb, Alfa-Aesar, pureté de 99,5%, ~ 325 mesh,
- Poudre de cobalt Co, Aldrich, pureté > 99,99%, ~ 100 mesh,
- 10 - Poudre de nickel Ni, Acros Organics, pureté de 99,9%, ~ 325 mesh,
- Poudre de Fer, Alfa-Aesar, pureté de 99%, ~ 200 mesh,
- Poudre d'Indium In, Aldrich, pureté de 99,99%,
- Poudre de phosphore rouge, Aldrich, pureté de 99%,
- Poudre de bismuth, Fluka, pureté de 99,9%,
- 15 - Carboxyméthylcellulose (CMC) de masse moléculaire moyenne en poids de 250000 g.mol^{-1} et de degré de substitution de 0,7,
- Carbonate d'éthylène (EC), carbonate de fluoroéthylène (FEC), carbonate de vinylidène (VC), Carbonate de propylène (PC) et Carbonate de diméthyle (DMC), qualité batterie (« *grade battery* »),
- 20 - Perchlorate de sodium NaClO_4 , Aldrich, pureté de 98%,
- Noir de carbone (NC), Y50A, surface (méthode B.E.T) = 66 m^2/g ,
- Fibres de carbone à croissance en phase vapeur (VGCF-S), Showa Dewko, surface (méthode B.E.T) = 35 m^2/g , diamètre des fibres de 100 nm,

Tous les matériaux ont été utilisés tels que reçus des fabricants.

25

Exemple 1

Préparation des matières actives d'électrode négative de formule (I) utilisées selon l'invention

Lorsque la matière active de l'invention comprend uniquement l'élément E2 ($x = 0$ et $n = 0$), elle a été préparée par broyage rapide de l'élément E2 tel que reçu
30 des fabricants.

Lorsque la matière active de l'invention comprend un mélange de poudres d'un métal de transition M et d'un élément E2 (M/E2) ou un mélange de poudres d'un élément E1 et d'un élément E2 (E1/E2), elle a été préparée soit par broyage dudit mélange de poudres (mécanosynthèse), soit par traitement sous vide et à
5 haute température dans une tube scellé dudit mélange de poudres (synthèse haute température).

1.1 Préparation des matières actives d'électrode négative par broyage

Lorsque la préparation des matières actives a été réalisée par broyage, ledit broyage a été effectué dans un broyeur planétaire à billes vendu sous la
10 dénomination commerciale Retsch PM 100 comprenant 6 billes en Inox de 3 grammes et de 1 cm de diamètre chacune. Ce broyeur fonctionne par un mouvement centrifuge des billes, avec une vitesse pouvant aller jusqu'à 600 tours/min.

Sous l'effet des forces centrifuges générées par la rotation, les billes se
15 mettent en mouvement et viennent écraser les poudres à broyer contre la paroi intérieure de la jarre (qui a un volume de 50 cm³). Le broyage est alors essentiellement effectué par pression et frottement. L'association des forces de choc et des forces de frottement ainsi créées garantit un degré de broyage élevé et très efficace des broyeurs planétaires à billes. Par ailleurs, la durée du broyage dépend
20 de l'énergie développée par le broyeur et de la quantité de poudre à broyer.

Une poudre de métal de transition M (respectivement une poudre d'élément E1) et une poudre d'élément E2 ont été introduits en proportions stoechiométriques dans le broyeur tel que décrit ci-dessus pour obtenir 1 à 2 grammes de poudre de matière active de formule (I).

25 La vitesse de broyage a été de 500 tours/min et le broyage a été effectué à température ambiante sans apport de chaleur.

Afin d'éviter une trop forte augmentation de la température, le broyage a été réalisé en plusieurs séquences, séparées par des temps de pause permettant de refroidir la jarre de broyage et les poudres qu'elle contient. Pour ce faire, une série
30 de séquences "10 minutes de broyage" / 10 minutes de pause" a été mise en œuvre. La durée de broyage (temps de pause inclus) pour obtenir la matière active de formule (I) allait de 2 à 72 heures en employant un rapport masse de billes / masse totale de poudre à broyer allant de 9 à 18.

Le volume occupé par le mélange de poudres à broyer était inférieur à 1/3 du
35 volume de la jarre de broyage qui le contient.

Après le broyage tel que décrit ci-dessus, une étape de traitement thermique dans un tube scellé, sous vide, à une température allant de 400°C à 800°C, pendant 4 à 14 jours a, dans certains cas, été effectuée.

1.2 Préparation des matières actives d'électrode négative par synthèse à haute température

Lorsque la préparation des matières actives utilisées selon l'invention a été réalisée par synthèse à haute température, un mélange de poudres d'un métal de transition M et d'un élément E2 (M/E2) ou un mélange de poudres d'un élément E1 et d'un élément E2 (E1/E2) a été introduit dans une tube scellé et traité sous vide, à une température allant de 400°C à 800°C pendant une durée allant de 4 à 14 jours.

Le tableau 1 ci-dessous indique la matière active utilisée selon l'invention, le type de préparation mis en œuvre si besoin (broyage avec éventuellement un traitement thermique ou traitement dans un tube scellé à haute température), et les paramètres de température et de temps utilisés lors de ladite préparation.

Tableau 1

Matière active	Type de préparation	Paramètres de température et/ou de temps
SnP ₃	Broyage	60 heures
NiP ₃	Tube scellé	700°C, 4 jours
CoSb ₃	Broyage puis Tube scellé	48 heures ; 750°C, 7 jours
NiSb ₂	Tube scellé	610°C, 12 jours
FeSb ₂	Tube scellé	600°C, 5 jours
Bi _{0,22} Sb _{0,78} (x = 0,28)	Broyage	24 heures
Bi _{0,44} Sb _{0,56} (x = 0,79)	Broyage	24 heures
GeSn	Broyage	24 heures
In	Broyage	2 heures
Bi	Broyage	2 heures

Exemple 2

Préparation d'électrodes négatives comprenant une matière active de formule (I) selon l'invention

Des électrodes comprenant une matière active de formule (I) ont été préparées comme suit :

Une suspension aqueuse comprenant de l'eau, 300 mg de matière active de formule (I) (pour CoSb₃, NiSb₂, FeSb₂, Bi_{0,22}Sb_{0,78}, Bi_{0,44}Sb_{0,56}, GeSn, In et Bi) ou

200 mg de matière active de formule (I) (pour SnP_3 et NiP_3), de la carboxyméthylcellulose (CMC), du noir de carbone (NC) et éventuellement des fibres de carbone à croissance en phase vapeur (VGCF-S) a été homogénéisée pendant 1 heure à température ambiante, dans un mélangeur planétaire vendu sous la dénomination commerciale Fritsch Pulverisette 7.

Le tableau 2 ci-dessous indique les quantités massiques de chacun des composés (en %) et le volume d'eau (en ml) utilisés pour la formulation de chacune des électrodes A1-A10 selon l'invention.

Tableau 2

Electrode	Matière active		CMC	NC	VGCF-S	Eau
	Type	%	%	%	%	ml
A1	SnP_3	63	16	21	0	1,2
A2	NiP_3	63	16	21	0	1,2
A3	CoSb_3	70	12	18	0	1,3
A4	NiSb_2	70	12	9	9	1,1
A5	FeSb_2	70	12	9	9	1,35
A6	$\text{Bi}_{0,22}\text{Sb}_{0,78}$	70	12	9	9	1,3
A7	$\text{Bi}_{0,44}\text{Sb}_{0,56}$	70	12	9	9	1,3
A8	GeSn	70	12	9	9	1,3
A9	In	70	12	18	0	1,3
A10	Bi	70	12	18	0	1,3

Après ladite étape d'homogénéisation, quelques millilitres de la suspension aqueuse a été appliquée selon la méthode « Doctor Blade » sur une feuille de cuivre de 20 μm d'épaisseur utilisée comme collecteur de courant, et l'ensemble obtenu a été séché à température ambiante pendant 12 heures, puis à 100°C sous vide pendant 2 heures pour obtenir un ensemble électrode négative selon l'invention + collecteur de courant, ladite électrode négative selon l'invention ayant une épaisseur de 10 à 30 μm environ. Ladite épaisseur de l'électrode négative a été mesurée par microscopie électronique à balayage avec un microscope à effet de champ détecteur d'électrons secondaires et rétrodiffusés vendu sous la dénomination Hitachi S4800.

Exemple 3

Performances électrochimiques des électrodes négatives comprenant une matière active de formule (I) selon l'invention

3.1 Mesures de la capacité spécifique

Des tests électrochimiques en demi-pile dans une cellule de type bouton, ont été réalisés pour chacune des électrodes A1 à A10 telles que préparées ci-dessus à l'exemple 2, en utilisant une feuille de sodium comme contre-électrode, et à titre d'électrolyte une solution de perchlorate de sodium (NaClO_4 1 mol/l) dans du PC et 5% de FEC (rapport volumique PC/FEC = 95/5), un séparateur de type fibres de verre Whatman, et chacune des électrodes négatives assemblées à un collecteur de courant telles qu'obtenues à l'exemple 2 ci-dessus.

La cellule de type bouton a subi des cycles de charge (C)-décharge (D) à différents régimes C/n (n étant le nombre de moles de sodium par mole de matière active de formule (I) et par heure), entre 0,02 V et 1,5 V (0,02 V et 2V pour Bi_xSb).

Les mesures de capacités spécifiques pour les électrodes négatives de l'invention comprenant comme matière active NiP_3 , CoSb_3 , FeSb_2 et $\text{Bi}_{0,22}\text{Sb}_{0,78}$ sont reportées respectivement sur les figures 1, 2, 3 et 4 annexées, figures sur lesquelles la capacité spécifique (en mAh.g^{-1}) est fonction du nombre de cycles avec un régime de courant de C pour NiP_3 , de C/2 pour CoSb_3 et FeSb_2 , et de C/5 pour $\text{Bi}_{0,22}\text{Sb}_{0,78}$. Sur ces figures, les courbes avec les triangles pleins correspondent aux mesures effectuées pendant la charge et les courbes avec les triangles vides correspondent aux mesures effectuées pendant la décharge, le calcul étant fait par rapport à la masse de matière active d'électrode de formule (I).

D'après la figure 1, l'anode de NiP_3 présente une capacité spécifique d'environ 1050 mAh/g et est stable sur au moins 20 cycles.

D'après la figure 2, l'anode de CoSb_3 présente une capacité spécifique d'environ 440 mAh/g et est stable sur au moins 30 cycles.

D'après la figure 3, l'anode de FeSb_2 présente une capacité spécifique d'environ 450 mAh/g et est stable sur au moins 40 cycles.

D'après la figure 4, l'anode de $\text{Bi}_{0,22}\text{Sb}_{0,78}$ présente une capacité spécifique d'environ 550 mAh/g et est stable sur au moins 40 cycles.

Ces résultats montrent que les électrodes négatives conformes à l'invention présentent une excellente stabilité au cyclage tant à la charge qu'à la décharge.

Les mesures des capacités spécifiques réversibles (1^{er} cycle) selon le régime utilisé, des capacités volumiques réversibles (1^{er} cycle), des capacités spécifiques théoriques et des efficacités coulombiques des électrodes négatives conformes à l'invention sont répertoriées dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Electrode	Matière active	Capacité spécifique réversible 1 ^{er} cycle	Capacité spécifique théorique	Capacité volumique réversible 1 ^{er} cycle	Efficacité coulombique
		mAh/g à C/n		mAh/cm ³	%
A1	SnP ₃	866 à C/15	1140	3680	95
A2	NiP ₃	1050 à C	1590	4600	99
A3	CoSb ₃	440 à C/2	569	3420	97
A4	NiSb ₂	440 à C/30	532	3476	92
A5	FeSb ₂	450 à C/2	537	3690	98
A6	Bi _{0,22} Sb _{0,78}	550 à C/5	570	4200	96
A7	Bi _{0,44} Sb _{0,56}	525 à C/5	502	3795	91
A8	GeSn	500 à C/15	1050	3300	97
A9	In	265 à C/10	350	1934	89
A10	Bi	464 à C/10	385	4547	85

D'après les résultats obtenus ci-dessus, on peut conclure que les électrodes conformes à l'invention présentent de bonnes propriétés électrochimiques.

3.2 Analyse de l'insertion du sodium selon les courbes de cyclage

- 5 Les figures 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11 annexées représentent respectivement la variation de potentiel E (en Volts vs Na⁺/Na) en fonction de l'équivalent du nombre X d'ions Na⁺ insérés au cours d'au moins les deux premiers cycles charge/décharge pour les électrodes négatives de l'invention comprenant comme matière active NiP₃, SnP₃, CoSb₃, FeSb₂, In, Bi et Bi_{0,22}Sb_{0,78} avec des régimes de courant
- 10 respectifs de C/10, C/15, C/2, C/2, C/10, C/10 et C/5. Le cyclage a été effectué entre 2,5 V (ou 1,5 V) et 0 V vs Na⁺/Na⁰, avec échange de l'ion Na⁺ par période de C/n (correspondant à 1 mole de Na échangée, insérée ou extraite en n heure(s)).

- Les figures 5 à 11 montrent que les électrodes négatives conformes à l'invention présentent de bonnes performances électrochimiques, ce qui est
- 15 surprenant compte tenu du fait que le passage de Li⁺ à Na⁺ n'est pas favorable, ni pour la diffusion ionique, ni pour la conduction électronique (puisque Li perd plus facilement son électron que Na), ni pour l'expansion volumique générée.

- Ainsi, les performances des matériaux ne peuvent être simplement déduites de celles obtenues dans une batterie Li-ion puisqu'elles dépendent de nombreux
- 20 paramètres tels que l'expansion volumique, les ruptures/formations de liaison ayant lieu au cours des différentes transitions de phase, les transferts de charge électronique, etc...

Exemple 4 comparatif

La figure 12a annexée représente la capacité spécifique (en mAh.g⁻¹) en fonction du nombre de cycles avec un régime de courant de C/5 pour une électrode préparée comme décrit dans l'exemple 1 avec une matière active BiSb (x = 1), ladite électrode n'étant donc pas conforme à l'invention. Sur cette figure, la courbe avec les triangles pleins correspond aux mesures effectuées pendant la charge et la courbe avec les triangles vides correspond aux mesures effectuées pendant la décharge, le calcul étant fait par rapport à la masse de matière active.

La figure 12b annexée représente la variation de potentiel E (en Volts vs Na⁺/Na) en fonction de l'équivalent du nombre X d'ions Na⁺ insérés au cours d'au moins les deux premiers cycles charge/décharge pour l'électrode négative non conforme à l'invention comprenant comme matière active BiSb avec un régime de courant de C/5.

Les figures 12a et 12b montrent que l'électrode négative non conforme à l'invention présente une très mauvaise stabilité au cyclage après 10 cycles.

18

1. Utilisation d'un composé précurseur d'alliage(s) de sodium, dant à la formule suivante :



dans laquelle :

- 5
- M est un métal de transition choisi parmi Co, Ni et Fe ;
 - E1 et E2 sont des éléments choisis parmi In, Bi, Ge, Sn, Sb et P ;
 - les valeurs de n et x sont telles que le composé de formule (I) est électroniquement neutre ;

avec les conditions suivantes :

- 10 - lorsque $n = 0$ et $x = 0$, alors E2 est choisi parmi In, Bi et Ge ;
- lorsque $n = 0$ et $x \neq 0$, alors E1 et E2 sont différents l'un de l'autre et sont
choisis parmi In, Bi, Ge, Sn, Sb et P, avec x tel que $0,1 \leq x \leq 2$; étant entendu que
lorsque $x = 1$ et E1 (respectivement E2) est Sn, alors E2 (respectivement E1) est
différent de Sb ;
- 15 - lorsque $n \neq 0$, alors $x = 0$, et E2 est choisi parmi In, Bi, Ge, Sn, Sb et P,
avec n tel que $0,1 \leq n \leq 3$;

à titre de matière active d'électrode négative dans une batterie sodium-ion.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé précurseur d'alliage(s) de sodium répond à la formule (Ia) suivante :



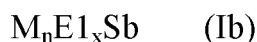
dans laquelle :

- M est un métal de transition choisi parmi Co, Ni et Fe ;
 - El est un élément choisi parmi In, Bi, Ge, Sn et Sb ;
 - les valeurs de n et x sont telles que le composé de formule (Ia) est
- 25 électroniquement neutre ;

avec les conditions suivantes :

- lorsque $n = 0$ et $x \neq 0$, alors x est tel que $0,1 \leq x \leq 1$;
- lorsque $n \neq 0$ et $x = 0$, alors n est tel que $0,1 \leq n \leq 3$.

3. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé précurseur d'alliage(s) de sodium répond à la formule (Ib) suivante :



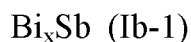
dans laquelle :

- 5 - M est un métal de transition choisi parmi Co, Ni et Fe ;
- E1 est un élément choisi parmi In, Bi, Ge, Sn et P ;
- les valeurs de n et x sont telles que le composé de formule (Ib) est électroniquement neutre ;

avec les conditions suivantes :

- 10 - lorsque $n = 0$ et $x \neq 0$, alors x est tel que $0,1 \leq x \leq 1$;
- lorsque $n \neq 0$ et $x = 0$, alors n est tel que $0,1 \leq n \leq 3$.

4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composé précurseur d'alliage(s) de sodium répond à la formule (Ib-1) suivante :



15 dans laquelle :

- la valeur de x est telle que le composé de formule (Ib-1) est électroniquement neutre ;
- x est tel que $0,2 < x < 0,4$.

5. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé
20 précurseur d'alliage(s) de sodium est SnGe.

6. Electrode négative pour une batterie sodium-ion caractérisée en ce qu'elle comprend :

(i) 55 à 75% d'une matière active répondant à la formule suivante :



25 dans laquelle :

- M est un métal de transition choisi parmi Co, Ni et Fe ;
- E1 et E2 sont des éléments choisis parmi In, Bi, Ge, Sn, Sb et P ;
- les valeurs de n et x sont telles que le composé de formule (I) est électroniquement neutre ;

30 avec les conditions suivantes :

- lorsque $n = 0$ et $x = 0$, alors E2 est choisi parmi In, Bi et Ge ;
- lorsque $n = 0$ et $x \neq 0$, alors E1 et E2 sont différents l'un de l'autre et sont choisis parmi In, Bi, Ge, Sn, Sb et P, avec x tel que $0,1 \leq x \leq 2$; étant entendu que lorsque $x = 1$ et E1 (respectivement E2) est Sn, alors E2 (respectivement E1) est différent de Sb ;
- lorsque $n \neq 0$, alors $x = 0$, et E2 est choisi parmi In, Bi, Ge, Sn, Sb et P, avec n tel que $0,1 \leq n \leq 3$,

(ii) 10 à 25% d'un liant,

10 (iii) 15 à 25% d'un agent conférant une conductivité électronique.

7. Electrode négative selon la revendication 6 caractérisée en ce qu'elle comprend :

(i) 60 à 67% d'une matière active répondant à la formule suivante :



15 dans laquelle :

- M est un métal de transition choisi parmi Co, Ni et Fe ;
- E1 est un élément choisi parmi In, Bi, Ge, Sn et Sb ;
- les valeurs de n et x sont telles que le composé de formule (Ia) est électroniquement neutre ;

20 avec les conditions suivantes :

- lorsque $n = 0$ et $x \neq 0$, alors x est tel que $0,1 \leq x \leq 1$;
- lorsque $n \neq 0$ et $x = 0$, alors n est tel que $0,1 \leq n \leq 3$,

* 12 à 20 % d'un liant,

* 18 à 25% d'un agent conférant une conductivité électronique.

25 8. Electrode négative selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que le liant est choisi parmi la carboxyméthylcellulose (CMC), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le copolymère de styrène et butadiène (SBR) et leurs mélanges.

9. Electrode négative selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que l'agent conférant une conductivité électronique est choisi
30 parmi le noir de carbone, les fibres de carbone à croissance vapeur, les nanotubes de carbone, le carbone SP et leurs mélanges.

10. Batterie sodium-ion comprenant au moins une électrode négative en contact avec un collecteur de courant, au moins une électrode positive négative en contact avec un collecteur de courant, lesdites électrodes étant séparées l'une de l'autre par un électrolyte, ladite batterie étant caractérisée en ce que ladite électrode
- 5 négative est une électrode telle que définie à l'une quelconque des revendications 6 à 9.

1/6

Figure 1

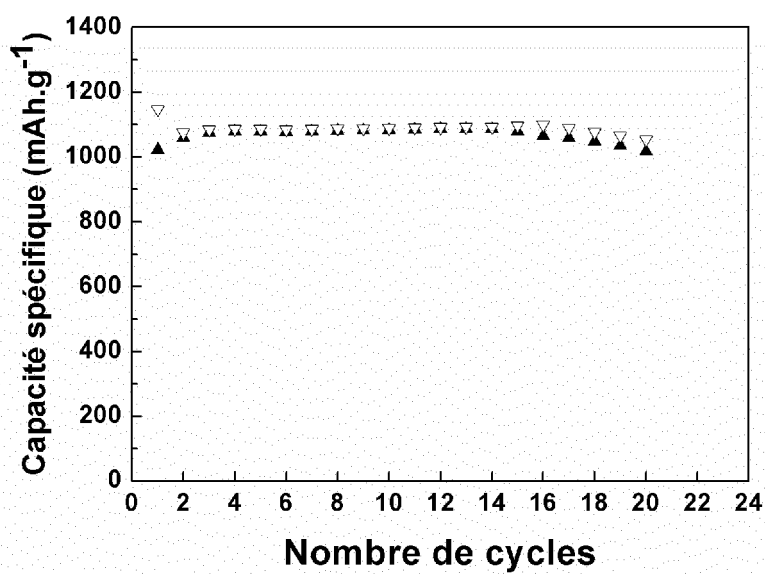
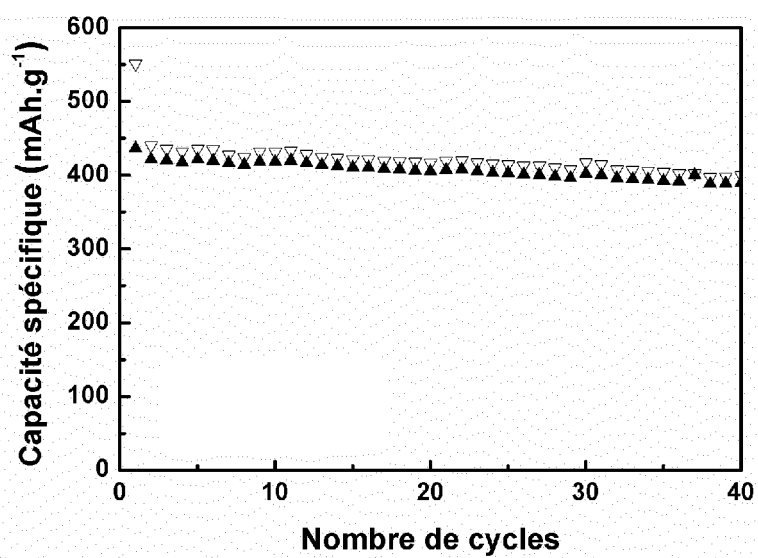


Figure 2



2/6

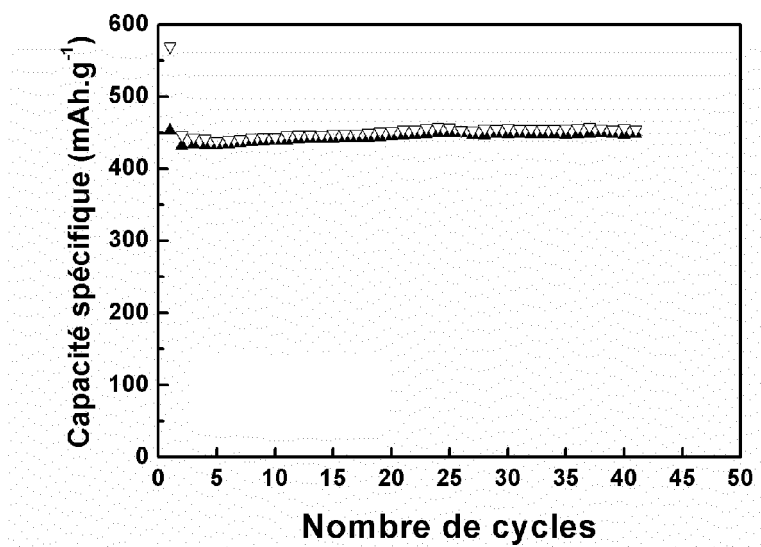
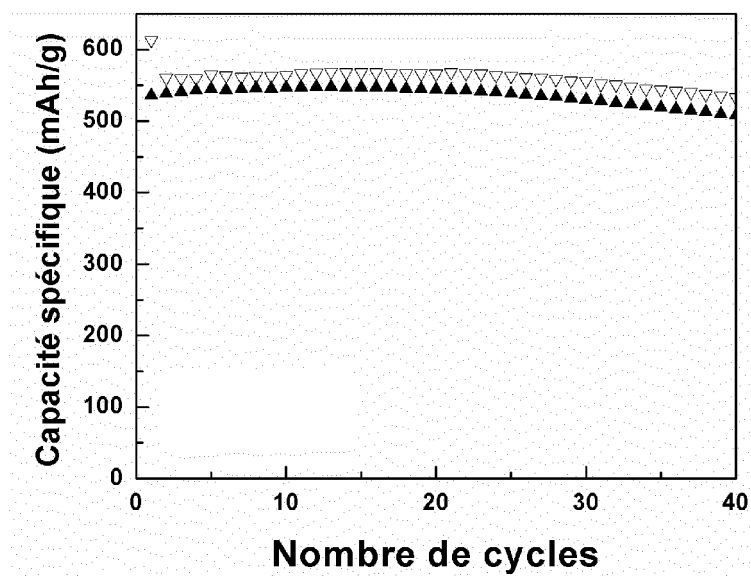
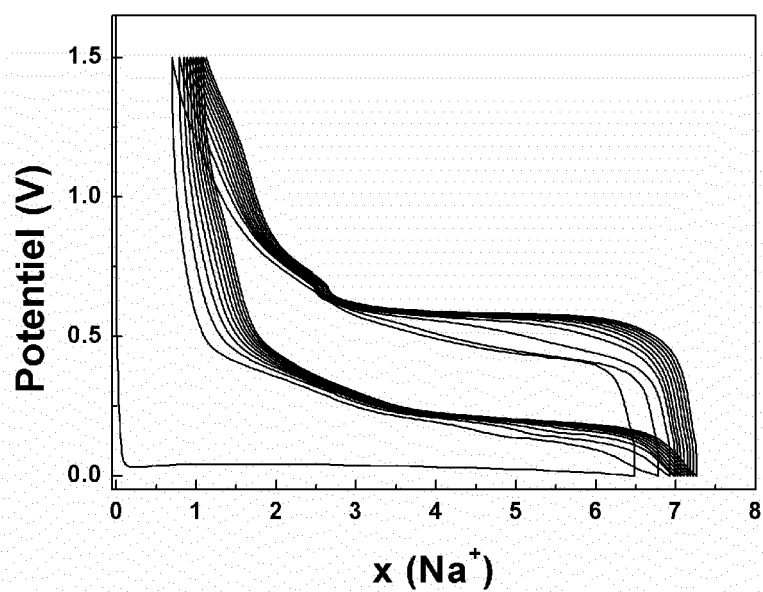
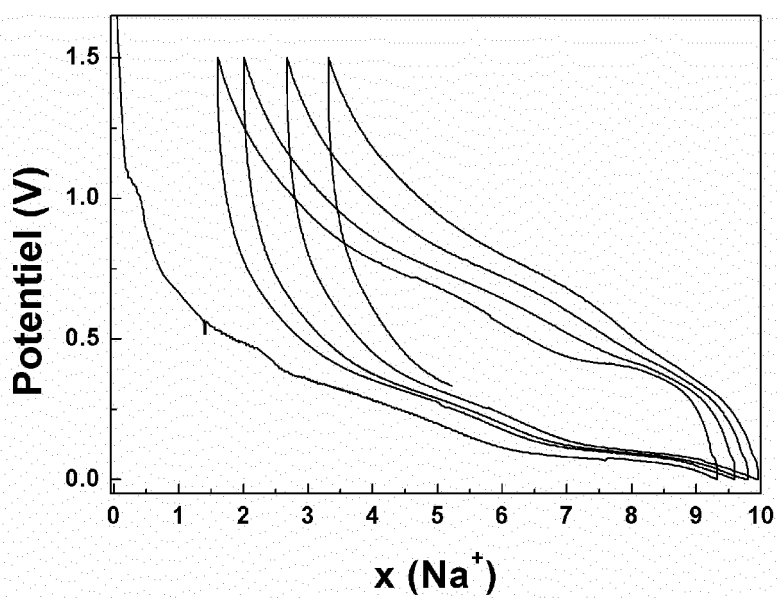
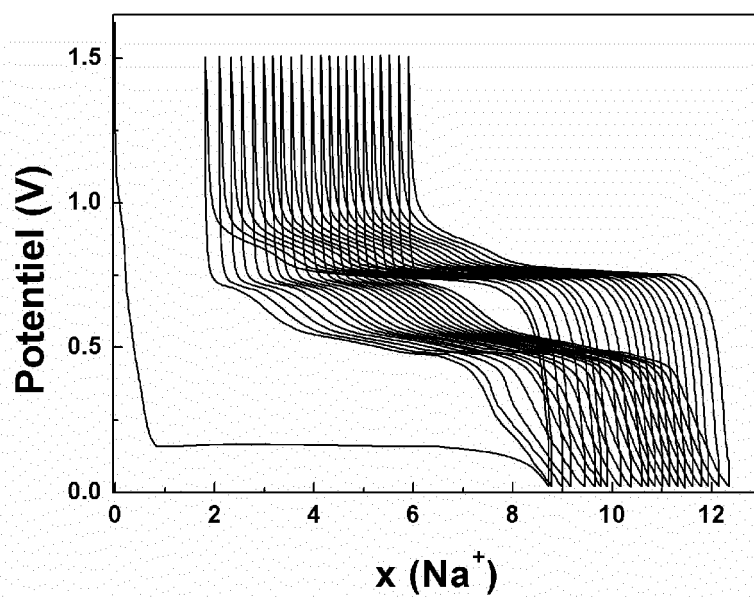
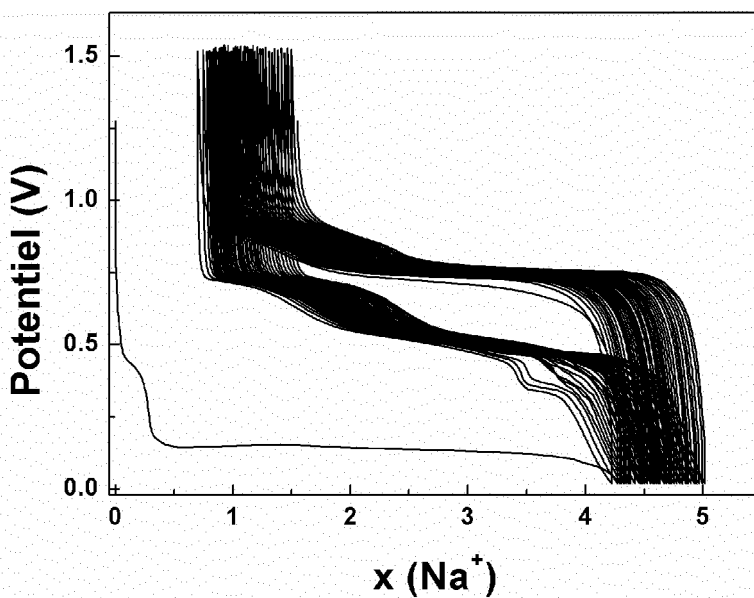
Figure 3**Figure 4**

Figure 5**Figure 6**

4/6

Figure 7**Figure 8**

5/6

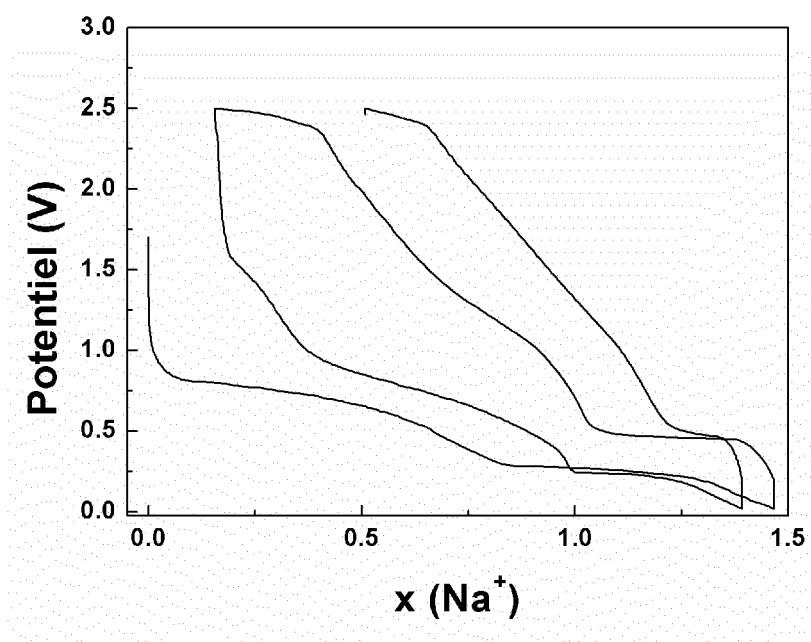
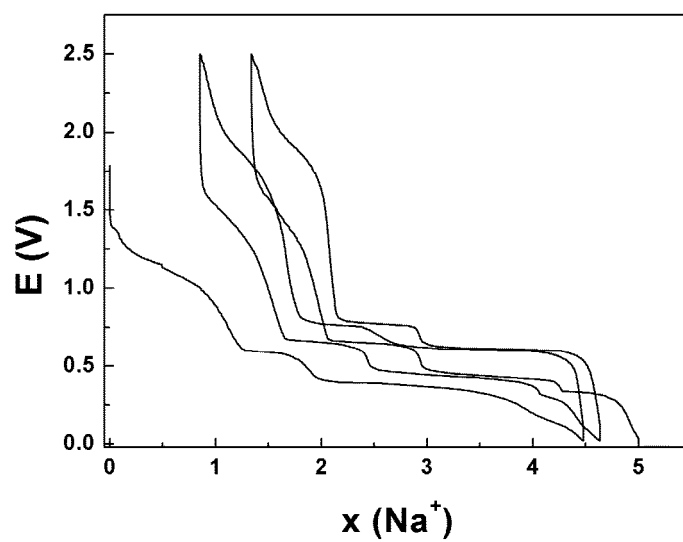
Figure 9**Figure 10**

Figure 11

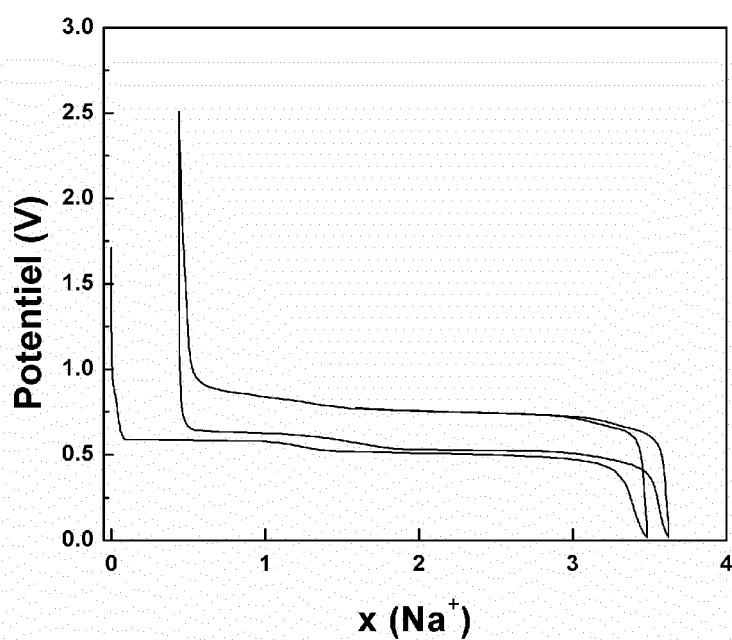
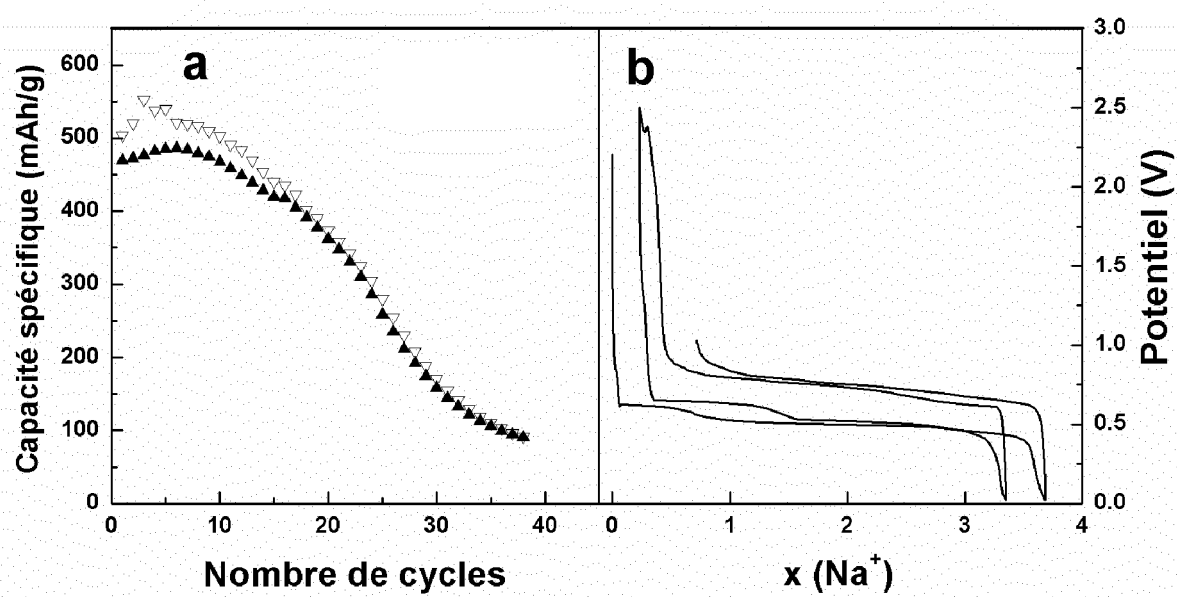


Figure 12





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 783364
FR 1355641

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2008/262289 A1 (GOLDOWSKY MICHAEL P [US]) 23 octobre 2008 (2008-10-23) * page 1, alinéa 10 * * page 2, ligne 33 - ligne 34 * * page 3, alinéa 49 - alinéa 50 * -----	1,6,8-10	H01M4/40 H01M10/36
X	CN 102 544 462 A (UNIV WUHAN) 4 juillet 2012 (2012-07-04) * alinéa [0018] - alinéa [0024]; exemples 2,7 * -----	1,3,6, 8-10	
X	JP 2007 123236 A (SANYO ELECTRIC CO) 17 mai 2007 (2007-05-17) * abrégé * & WO 2007/040114 A1 (SANYO ELECTRIC CO [JP]; KANAI KUMIKO; ITAYA MASAHARU; INOUE TAKAO; FUJ) 12 avril 2007 (2007-04-12) * page 2 - page 4 * -----	1,6,8-10	
X	JP 2013 084522 A (UNIV OF SCIENCE TOKYO; SUMITOMO CHEMICAL CO) 9 mai 2013 (2013-05-09) * page 3, alinéa 9 * * page 5, alinéa 15 - alinéa 18 * -----	1,5,6, 8-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M C22C C01B C01G
A	CN 101 662 017 A (UNIV XI AN JIAOTONG UNIV XIAN JIAOTONG) 3 mars 2010 (2010-03-03) * abrégé * ----- -/--	1-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 février 2014		Gamez, Agnès	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 783364
FR 1355641

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	XIE J ET AL: "Solvothermal synthesis and electrochemical performances of nanosized CoSb3 as anode materials for Li-ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 140, no. 2, 2 février 2005 (2005-02-02), pages 350-354, XP004714231, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2004.08.027 * le document en entier *	1,3,5-10	
T	Y. LU ET AL: "Growth of nickel phosphide films as anodes for lithium-ion batteries: Based on a novel method for synthesis of nickel films using ionic liquids", ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 112, 1 décembre 2013 (2013-12-01), pages 212-220, XP055104587, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.09.035 * le document en entier *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	DARWICHE ALI ET AL: "Facile synthesis and long cycle life of SnSb as negative electrode material for Na-ion batteries", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, vol. 32, 28 mars 2013 (2013-03-28), pages 18-21, XP028531632, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2013.03.029 * le document en entier *	1,3,5-10	
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 février 2014		Gamez, Agnès	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 783364
FR 1355641

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	HAYASHI A ET AL: "Electrochemical performance of NiP2 negative electrodes in all-solid-state lithium secondary batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 189, no. 1, 1 avril 2009 (2009-04-01) , pages 669-671, XP025982773, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2008.09.047 [extrait le 2008-09-24] * le document en entier * -----	1,2,6-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 février 2014		Gamez, Agnès	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1355641 FA 783364**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-02-2014**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008262289 A1	23-10-2008	AUCUN	

CN 102544462 A	04-07-2012	AUCUN	

JP 2007123236 A	17-05-2007	JP 2007123236 A	17-05-2007
		WO 2007040114 A1	12-04-2007

JP 2013084522 A	09-05-2013	AUCUN	

CN 101662017 A	03-03-2010	AUCUN	

FRA1355641

FR_1503

2014-05-09

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 783364
FR 1355641

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2008/026289 A1 (MASAHARA KOH [JP] ET AL) 31 janvier 2008 (2008-01-31) * page 1, alinéa 10 * * page 2, alinéa 33 - alinéa 34 * * page 3, alinéa 49 - alinéa 50 * -----	1,6,8-10	H01M4/40 H01M10/36
X	CN 102 544 462 A (UNIV WUHAN) 4 juillet 2012 (2012-07-04) * alinéa [0018] - alinéa [0024]; exemples 2,7 * -----	1,3,6, 8-10	
X	JP 2007 123236 A (SANYO ELECTRIC CO) 17 mai 2007 (2007-05-17) * abrégé * & WO 2007/040114 A1 (SANYO ELECTRIC CO [JP]; KANAI KUMIKO; ITAYA MASAHARU; INOUE TAKAO; FUJ) 12 avril 2007 (2007-04-12) * page 2 - page 4 * -----	1,6,8-10	
X	JP 2013 084522 A (UNIV OF SCIENCE TOKYO; SUMITOMO CHEMICAL CO) 9 mai 2013 (2013-05-09) * page 3, alinéa 9 * * page 5, alinéa 15 - alinéa 18 * -----	1,5,6, 8-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	CN 101 662 017 A (UNIV XI AN JIAOTONG UNIV XIAN JIAOTONG) 3 mars 2010 (2010-03-03) * abrégé * ----- -/--	1-10	H01M C22C C01B C01G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 mai 2014		Gamez, Agnès	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

2
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

FRA1355641

FR_1503

2014-05-09

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 783364
FR 1355641

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	XIE J ET AL: "Solvothetmal synthesis and electrochemical performances of nanosized CoSb3 as anode materials for Li-ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 140, no. 2, 2 février 2005 (2005-02-02), pages 350-354, XP004714231, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2004.08.027 * le document en entier *	1,3,5-10	
T	Y. LU ET AL: "Growth of nickel phosphide films as anodes for lithium-ion batteries: Based on a novel method for synthesis of nickel films using ionic liquids", ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 112, 1 décembre 2013 (2013-12-01), pages 212-220, XP055104587, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.09.035 * le document en entier *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	DARWICHE ALI ET AL: "Facile synthesis and long cycle life of SnSb as negative electrode material for Na-ion batteries", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, vol. 32, 28 mars 2013 (2013-03-28), pages 18-21, XP028531632, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2013.03.029 * le document en entier *	1,3,5-10	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 mai 2014		Gamez, Agnès	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

 2
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

FRA1355641

FR_1503

2014-05-09



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 783364
FR 1355641

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	HAYASHI A ET AL: "Electrochemical performance of NiP2 negative electrodes in all-solid-state lithium secondary batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 189, no. 1, 1 avril 2009 (2009-04-01) , pages 669-671, XP025982773, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2008.09.047 [extrait le 2008-09-24] * le document en entier * -----	1,2,6-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 mai 2014		Gamez, Agnès	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

2
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1355641 FA 783364**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08-05-2014
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008026289 A1	31-01-2008	JP 2008004461 A US 2008026289 A1	10-01-2008 31-01-2008
-----	-----	-----	-----
CN 102544462 A	04-07-2012	AUCUN	
-----	-----	-----	-----
JP 2007123236 A	17-05-2007	JP 2007123236 A WO 2007040114 A1	17-05-2007 12-04-2007
-----	-----	-----	-----
JP 2013084522 A	09-05-2013	AUCUN	
-----	-----	-----	-----
CN 101662017 A	03-03-2010	AUCUN	
-----	-----	-----	-----