

⑤④ Procédé de délithiation d'au moins un nitrure de métal(aux) de transition et de lithium.

②② Date de dépôt : 23.12.21.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *RENAULT s.a.s Société par actions
simplifiée (SAS) —FR, CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) Établissement
public à caractère scientifique et technologique FR et
UNIVERSITE PARIS EST CRETEIL VAL DE MARNE
Établissement public à caractère scientifique, culturel
et professionnel — FR.*

⑦② Inventeur(s) : EMERY Nicolas, NGUYEN Olivier,
PEREIRA-RAMOS Jean-Pierre et ZHOU Yanlong.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 08.03.24 Bulletin 24/10.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦③ Titulaire(s) : *RENAULT s.a.s Société par actions
simplifiée (SAS), CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) Établissement public à caractère
scientifique et technologique, UNIVERSITE PARIS EST
CRETEIL VAL DE MARNE Établissement public à caractère
scientifique, culturel et professionnel.*

⑦④ Mandataire(s) : Casalunga.



Description

Titre de l'invention : Procédé de délithiation d'au moins un nitrure de métal(aux) de transition et de lithium

[0001] La présente invention concerne un procédé de délithiation d'un matériau particulier, le nitrure de métal (ou de métaux) de transition et de lithium. La présente invention concerne également l'utilisation du matériau obtenu par ledit procédé en tant que matériau pour électrode négative pour batterie lithium-ion.

Domaine technique

[0002] De manière classique, les batteries Li-ion comprennent une ou plusieurs électrodes positives, une ou plusieurs électrodes négatives, un électrolyte et un séparateur.

[0003] Les batteries Li-ion sont de plus en plus utilisées comme source d'énergie autonome, en particulier dans les applications liées à la mobilité électrique. Cette tendance s'explique notamment par des densités d'énergie massique et volumique nettement supérieures à celles des accumulateurs classiques nickel cadmium (Ni-Cd) et nickel-hydrure métallique (Ni-MH), une absence d'effet mémoire, une auto-décharge faible par rapport à d'autres accumulateurs et également par une baisse des coûts au kilowatt-heure liée à cette technologie.

[0004] Les batteries Li-ion comprennent des matériaux actifs d'électrode permettant l'insertion et la désinsertion des ions lithium lors des processus de charge et de décharge. Ces insertions et désinsertions doivent être réversibles pour que l'accumulateur puisse stocker de l'énergie sur plusieurs cycles.

[0005] Une bonne mobilité de l'ion lithium dans la structure ainsi qu'une bonne conductivité électrique du matériau d'électrode sont des propriétés essentielles permettant d'utiliser ces batteries à des vitesses de charge et décharge élevées, autorisant une puissance électrique importante. La puissance spécifique d'une batterie est un enjeu important pour l'application automobile car elle permet d'utiliser des batteries plus légères pour un même effort ou elle permet d'utiliser des batteries dans des conditions plus sécurisées.

[0006] La charge rapide de la batterie Li-ion est également un facteur clé dans le contexte du développement des véhicules hybrides et autres véhicules électriques.

[0007] Actuellement, les matériaux d'électrode positive utilisés dans les batteries Li-ion sont des oxydes de métaux de transition lithiés, tels que LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, LiFePO_4 , ou encore LiMn_2O_4 . Les matériaux d'électrode négative sont quant à eux des matériaux d'insertion, tels que le graphite ou encore le titanate de lithium ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).

[0008] Pendant le processus de charge, les ions lithium Li^+ seront désintercalés du matériau d'électrode positive et intercalés dans les couches (dans le cas du graphite) ou dans les

sites cristallographiques (dans le cas du titanate de lithium) du matériau d'électrode négative.

- [0009] Si le courant de charge est élevé et que le potentiel de travail du matériau de l'électrode négative est trop faible, il est tout à fait possible que le lithium se dépose sur l'électrode négative, ce qui entraînera une diminution de la capacité de la cellule de batterie et pourrait conduire à la pénétration du séparateur et à de sérieux problèmes de sécurité.
- [0010] Le titanate de lithium est un matériau intéressant pour les batteries de haute puissance en raison de son potentiel de travail élevé (1,5 V vs Li+/Li) pour éviter le plaquage du lithium. Néanmoins, sa capacité reste tout de même limitée par rapport à celle du graphite. En effet, la capacité du graphite est plus de deux fois supérieure à celle du titanate de lithium.
- [0011] Des matériaux d'électrode à base de nitrure ont également été développés, et en particulier les nitrures de métaux de transition et de lithium tels que le Li_7MnN_4 et le Li_3FeN_2 . Ces matériaux présentent une capacité presque deux fois supérieure à celle du titanate de lithium tout en ayant un potentiel de travail de 1,18V vs. Li+/Li pour Li_7MnN_4 et de 1,25V vs. Li+/Li pour Li_3FeN_2 , respectivement, et une bonne tenue à fort courant.
- [0012] Ces matériaux, le Li_7MnN_4 et le Li_3FeN_2 , sont décrits dans le brevet US 5702843 en tant que matériaux d'électrode pour batterie secondaire. Un avantage d'utiliser ces matériaux en tant que matériaux pour électrode est notamment lié au fait qu'on peut appliquer directement les matériaux disponibles pour les électrodes. Cependant, le potentiel de travail de ces matériaux pour une utilisation en cellule est limité comme cela ressort du brevet US 5702843. Les performances en cellule ne sont donc pas satisfaisantes.
- [0013] Il subsiste donc un besoin de développer des matériaux d'électrode permettant de surmonter les inconvénients mentionnés ci-dessus.
- [0014] Ainsi, le but de la présente invention est de mettre au point un procédé de délithiation d'un nitrure de métal(aux) de transition et de lithium permettant d'obtenir un matériau pouvant être utilisé en tant que matériau actif d'électrode négative pour batterie lithium-ion.

Exposé de l'invention

- [0015] La présente invention a donc pour objet un procédé de délithiation d'au moins un nitrure de métal(aux) de transition et de lithium comprenant les étapes suivantes :
- [0016] a) mélanger au moins un agent oxydant avec ledit nitrure de métal(aux) de transition et de lithium ;
- [0017] b) récupérer le matériau obtenu à l'issue de l'étape a).

- [0018] Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un matériau délithié. Un tel matériau permet d'éviter l'étape de décharge initiale qui est classiquement réalisée en cellule avec les matériaux habituellement utilisés dans l'art antérieur, tels que par exemple les matériaux de formule Li_7MnN_4 ou encore Li_3FeN_2 . En effet, ces matériaux ne sont pas des matériaux délithiés. Par conséquent, lorsque ces matériaux sont utilisés en cellule, une étape de décharge initiale de la cellule de batterie est requise.
- [0019] L'invention a également pour objet l'utilisation du matériau obtenu par le procédé selon l'invention, en tant que matériau actif d'électrode négative pour batterie lithium-ion.
- [0020] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement à l'examen de la description détaillée et des dessins annexés sur lesquels :
- [0021] [Fig.1] représente des diffractogrammes du matériau Li_7MnN_4 et du matériau obtenu à l'issue du procédé selon l'invention ;
- [0022] [Fig.2A] est un cliché du matériau Li_7MnN_4 observé au microscope électronique à balayage ;
- [0023] [Fig.2B] est un cliché d'un matériau obtenu à l'issue du procédé selon l'invention, observé au microscope électronique à balayage ;
- [0024] [Fig.3] est un graphe représentant la courbe galvanostatique d'un matériau obtenu à l'issue du procédé selon l'invention contre Li métal.
- [0025] Il est précisé que l'expression « de... à... » utilisée dans la présente description de l'invention doit s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.
- [0026] L'expression « *au moins un* » signifie un ou plusieurs.
- [0027] Comme indiqué ci-avant, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, au moins un agent oxydant est mélangé avec le nitrure de métal(aux) de transition et de lithium.
- [0028] Avantageusement, le ou les métaux de transition sont choisis parmi Mn, Fe, Co, Ni, Cu et leurs mélanges.
- [0029] De préférence, ledit nitrure de métal(aux) de transition et de lithium est choisi parmi les matériaux de formule Li_7MnN_4 , Li_3FeN_2 , $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$, $\text{Li}_{2,0}\text{Ni}_{0,67}\text{N}$ et $\text{Li}_{2,57}\text{Cu}_{0,43}\text{N}$.
- [0030] Plus préférentiellement, ledit nitrure de métal(aux) de transition et de lithium est de formule Li_7MnN_4 ou de formule Li_3FeN_2 .
- [0031] De préférence, ledit agent oxydant est choisi parmi ceux appartenant à la famille des métallocènes sous forme oxydée.
- [0032] Avantageusement, ledit agent oxydant est choisi parmi les sels de cobaltocénium, de préférence parmi l'hexafluorophosphate de cobaltocénium, le tétrafluoroborate de cobaltocénium, l'hexafluorophosphate de bis(pentaméthylcyclopentadienyl)cobalt, l'hexafluorophosphate tétrafluoroborate de bis(pentaméthylcyclopentadienyl)cobalt et leurs mélanges.
- [0033] Plus préférentiellement, ledit agent oxydant est choisi parmi l'hexafluorophosphate

de cobaltocénium.

- [0034] Selon un mode de réalisation préféré, le ratio molaire entre ledit agent oxydant et ledit nitrure de métal(aux) de transition et de lithium va de 0,5 à 3, de préférence de 1 à 2.
- [0035] De manière préférée, l'étape a) est réalisée en présence d'au moins un solvant.
- [0036] Avantageusement, le solvant est choisi parmi les solvants organiques aprotiques, de préférence parmi l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le diméthylformamide, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et leurs mélanges, de préférence parmi l'acétonitrile.
- [0037] Selon un autre mode de réalisation, tout solvant pouvant être utilisé dans un électrolyte de batterie Li-ion peut être également employé, de préférence le solvant est choisi parmi le carbonate d'éthylène (noté « EC »), le carbonate de propylène (noté « PC »), le carbonate de diméthyle (noté « DMC »), le carbonate de diéthyle (noté « DEC ») et le carbonate d'éthyle et de méthyle (noté « EMC ») et leurs mélanges.
- [0038] Selon un autre mode de réalisation, le solvant choisi parmi les solvants organiques aprotiques, tels que ceux mentionnés ci-avant, peut être en mélange avec le solvant pouvant être utilisé dans un électrolyte de batterie Li-ion, tel que ceux mentionnés ci-avant.
- [0039] De manière préférentielle, le solvant est l'acétonitrile.
- [0040] Comme indiqué précédemment, selon l'étape b) du procédé selon l'invention, le matériau obtenu à l'issue de l'étape a) est récupéré.
- [0041] Avantageusement, le matériau peut être récupéré par centrifugation ou par filtration.
- [0042] Le matériau peut ensuite être rincé avec du solvant, de préférence choisi parmi les solvants mentionnés précédemment, éventuellement à plusieurs reprises.
- [0043] Puis, le matériau peut être mis à sécher sous vide.
- [0044] Les matériaux $\text{Li}_{7-x}\text{MnN}_4$ ($0 < x \leq 2$) et $\text{Li}_{3-y}\text{FeN}_2$ ($0 < y \leq 1,2$) peuvent être ainsi obtenus.
- [0045] L'invention a également pour objet l'utilisation du matériau obtenu par le procédé selon l'invention, en tant que matériau actif d'électrode négative pour batterie lithium-ion.
- [0046] Comme indiqué précédemment, le procédé selon l'invention est un procédé de délithiation d'au moins un nitrure de métal(aux) de transition et de lithium.
- [0047] Un protocole pour la délithiation d'au moins un nitrure de métal(aux) de transition et de lithium peut être décrit selon un mode de réalisation ci-dessous.
- [0048] Avantageusement, un agent oxydant, tel que ceux mentionnés ci-avant, peut être tout d'abord ajouté dans un solvant, tel que ceux mentionnés ci-avant, pour obtenir une solution comprenant ledit agent oxydant.
- [0049] Puis, du nitrure de métal(aux) de transition et de lithium, tel que par exemple le Li_7MnN_4 ou le Li_3FeN_2 , peut être ajouté dans ladite solution. Ledit nitrure de métal(aux)

de transition et de lithium peut se présenter sous forme de poudre.

- [0050] La quantité de nitrure de métal(aux) de transition et de lithium peut être ajustée de telle sorte que le ratio molaire entre ledit agent oxydant et ledit nitrure de métal(aux) de transition et de lithium peut aller de 0,5 à 3, de préférence de 1 à 2.
- [0051] Le nitrure de métal(aux) de transition et de lithium peut être ensuite mélangé dans ladite solution comprenant ledit agent oxydant.
- [0052] La température peut être alors ajustée à une température allant de -5°C à 50°C.
- [0053] L'ensemble de ces étapes peut être réalisé dans un environnement contrôlé tel que dans une boîte à gants.
- [0054] Avantagement, l'agent oxydant utilisé peut être un sel de cobaltocénium. La couleur du solvant peut changer au cours de la réaction. Il s'agit alors d'un signal selon lequel la réaction est en cours.
- [0055] A la fin de la réaction, le matériau obtenu peut être récupéré.
- [0056] Avantagement, le matériau peut être séparé de la solution par centrifugation ou filtration.
- [0057] Le matériau peut alors être rincé avec du solvant à plusieurs reprises afin d'éliminer tout produit indésirable éventuel. Puis, le matériau peut être mis à sécher sous vide.
- [0058] La présente invention va maintenant être décrite de manière plus spécifique par le biais d'exemples, qui ne sont nullement limitatifs de la portée de l'invention. Toutefois les exemples permettent de supporter des caractéristiques spécifiques, variantes, et modes de réalisation préférés de l'invention.

EXEMPLES

Exemple 1 : procédé selon l'invention

- [0059] Le nitrure de métal(aux) de transition et de lithium de formule Li_7MnN_4 est utilisé.
- [0060] Un diffractogramme du matériau à l'état initial est réalisé, tel que cela est représenté à la [Fig.1] (courbe A, matériau A). Les pics caractéristiques du Li_7MnN_4 peuvent être identifiés sur ce diffractogramme.
- [0061] Un cliché du matériau à l'état initial observé au microscope électronique à balayage est réalisé, tel que cela est représenté à la [Fig.2A] (matériau A).
- [0062] La délithiation se fait dans une boîte à gant à une température de 20°C. Le ratio molaire entre ledit agent oxydant et ledit nitrure de métal(aux) de transition et de lithium est 1,5.
- [0063] Environ 320 mg (0,002 mol) de Li_7MnN_4 est placé dans un erlenmeyer, puis environ 7,5 mL d'acétonitrile et un barreau aimanté sont introduits dans le même erlenmeyer. Environ 1 g d'hexafluorophosphate de cobaltocénium (0,003 mol) est dissous dans 7,5 mL d'acétonitrile pour préparer la solution d'oxydant. La solution d'oxydant a été introduite goutte à goutte grâce à une ampoule d'addition. Au total, 15 mL d'acétonitrile

ont été utilisés et la solution d'oxydant avait une concentration de 0,5 mol/L. Un mélange vigoureux a été maintenu après l'addition pendant une nuit pour la réaction entre l'oxydant et le nitrure.

- [0064] Le mélange est ensuite décanté et transféré dans un tube de centrifugation. La centrifugation a été réalisée à une vitesse de 5000 tours/min pendant 5 minutes grâce à une centrifugeuse. Après la centrifugation, la poudre et la solution ont été séparées.
- [0065] Environ 5 mL d'acétonitrile ont été introduits une deuxième fois dans le tube de centrifugation pour le rinçage, puis une deuxième centrifugation a été effectuée.
- [0066] Cette étape de rinçage-centrifugation a été répétée plusieurs fois (3 fois). A la fin, la poudre a été placée dans four (type buchi) pour sécher à 90 °C sous vide pendant une heure.
- [0067] Le matériau délithié est obtenu après le séchage.
- [0068] Un matériau est ainsi obtenu à l'issue du procédé selon l'invention.
- [0069] Un diffractogramme du matériau obtenu est alors réalisé, tel que cela est représenté à la [Fig.1] (courbe B, matériau B).
- [0070] Un cliché du matériau obtenu à l'issue du procédé selon l'invention, observé au microscope électronique à balayage, a été également réalisé, tel que cela est représenté à la [Fig.2B] (matériau B).
- [0071] Il apparaît clairement que le matériau de formule Li_7MnN_4 a été modifié.
- [0072] Plus précisément, le matériau de formule $\text{Li}_{5,3}\text{MnN}_4$ a en effet été obtenu. La présence du matériau de formule $\text{Li}_{5,3}\text{MnN}_4$ a été confirmée grâce au paramètre de maille calculé à partir de ce diffractogramme, qui est 9,35 Å.
- [0073] Une délithiation du matériau de formule Li_7MnN_4 a ainsi été réalisée grâce au procédé selon l'invention.
- [0074] Exemple 2 : utilisation du matériau obtenu à l'exemple 1 en demi-cellule
- [0075] Le matériau actif obtenu à l'exemple 1 a été préparé sous forme d'électrode composite et testé avec une pièce de lithium métallique dans une pile bouton CR2032.
- [0076] L'électrode composite a été préparée en mélangeant 70% en poids de matériau actif obtenu à l'exemple 1 avec 22 % en poids de noir d'acétylène et 8% en poids de polytétrafluoroéthylène (PTFE).
- [0077] Le séparateur utilisé est un séparateur en microfibres de verre CAT No. 1823-070® commercialisé par Whatman.
- [0078] L'électrolyte utilisé est 1 mol/L d'hexafluorophosphate de lithium dissous dans un mélange de solvants carbonate avec un ratio volumique 1 : 1 : 1 du carbonate d'éthylène (EC), du carbonate de diéthyle (DEC) et du carbonate de diméthyle (DMC).
- [0079] Puis, une demi-cellule a été assemblée. L'assemblage de la demi-cellule a été réalisé dans une boîte à gant.

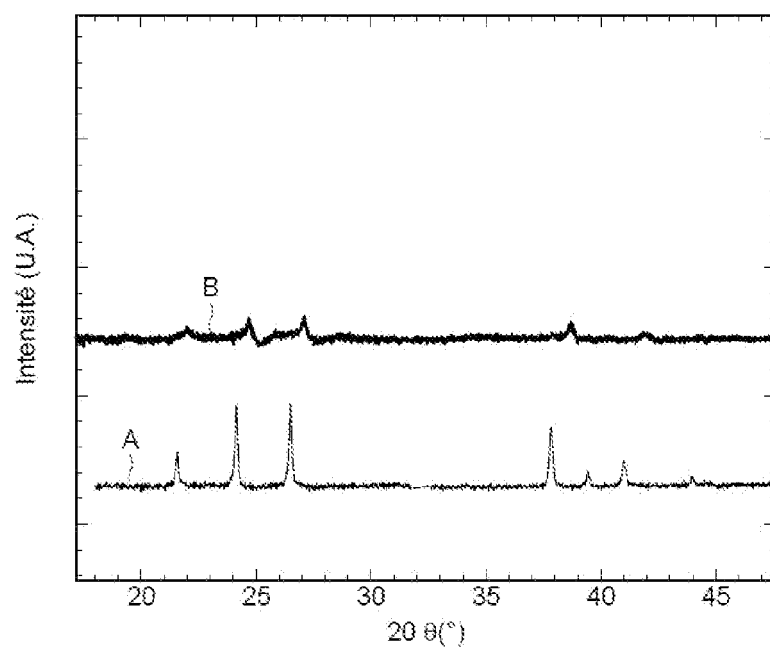
Test électrochimique

- [0080] Un cyclage galvanostatique a été réalisé à l'aide d'un VMP3 potentiostat de BioLogic à un régime de cyclage de C/20, tel que cela est représenté à la [Fig.3]. La fenêtre de potentiel est entre 1,6V et 0,9V.
- [0081] Dans la [Fig.3], le point au départ $x = 0$ correspond au matériau actif obtenu à l'issue de l'exemple 1. Le potentiel à ce point est $E = 1,7 \text{ V}$.
- [0082] Lorsque x augmente, le matériau se réduit électrochimiquement et le potentiel du matériau décroît. On sait que la forme initiale Li_7MnN_4 est obtenue lorsque le potentiel est descendu jusqu'à $E = 0,9 \text{ V}$. Il est alors observé sur la [Fig.3] que x est environ égal à 1,7 lorsque $E = 0,9 \text{ V}$. En d'autres termes, lorsque $E = 0,9 \text{ V}$, environ 1,7 lithium ont été ré-intercalés électrochimiquement dans la demi-cellule. Par conséquent, lorsque $x = 0$, la formule peut être déterminée comme étant $\text{Li}_{5,3}\text{MnN}_4$.
- [0083] Par conséquent, le matériau obtenu grâce au procédé selon l'invention est le matériau de formule $\text{Li}_{7-x}\text{MnN}_4$ (avec $x = 1,7$), un matériau qui a donc été délithié.
- [0084] Ce matériau peut être utilisé en tant que matériau actif pour électrode négative de batterie Li-ion.

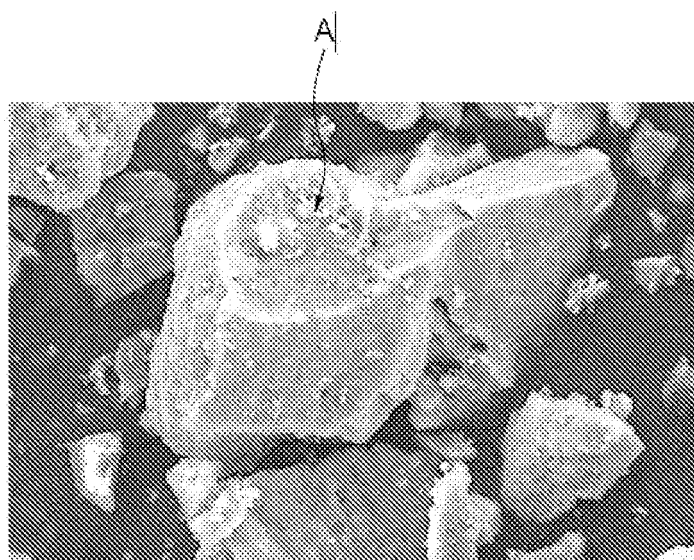
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de délithiation d'au moins un nitrure de métal(aux) de transition et de lithium comprenant les étapes suivantes :
- a) mélanger au moins un agent oxydant avec ledit nitrure de métal(aux) de transition et de lithium ;
 - b) récupérer le matériau obtenu à l'issue de l'étape a).
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les métaux de transition sont choisis parmi Mn, Fe, Co, Ni, Cu et leurs mélanges.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit nitrure de métal(aux) de transition et de lithium est choisi parmi les matériaux de formule Li_7MnN_4 , Li_3FeN_2 , $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$, $\text{Li}_{2,0}\text{Ni}_{0,67}\text{N}$ et $\text{Li}_{2,57}\text{Cu}_{0,43}\text{N}$.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit nitrure de métal(aux) de transition et de lithium est de formule Li_7MnN_4 ou de formule Li_3FeN_2 .
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit agent oxydant est choisi parmi les sels de cobaltocénium, de préférence parmi l'hexafluorophosphate de cobaltocénium, le tétrafluoroborate de cobaltocénium, l'hexafluorophosphate de bis(pentaméthylcyclopentadienyl)cobalt, l'hexafluorophosphate tétrafluoroborate de bis(pentaméthylcyclopentadienyl)cobalt et leurs mélanges.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ratio molaire entre ledit agent oxydant et ledit nitrure de métal(aux) de transition et de lithium va de 0,5 à 3, de préférence de 1 à 2.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée en présence d'au moins un solvant.
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les solvants organiques aprotiques, de préférence parmi l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le diméthylformamide, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et leurs mélanges, de préférence parmi l'acétonitrile.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate d'éthyle et de méthyle et leurs mélanges.

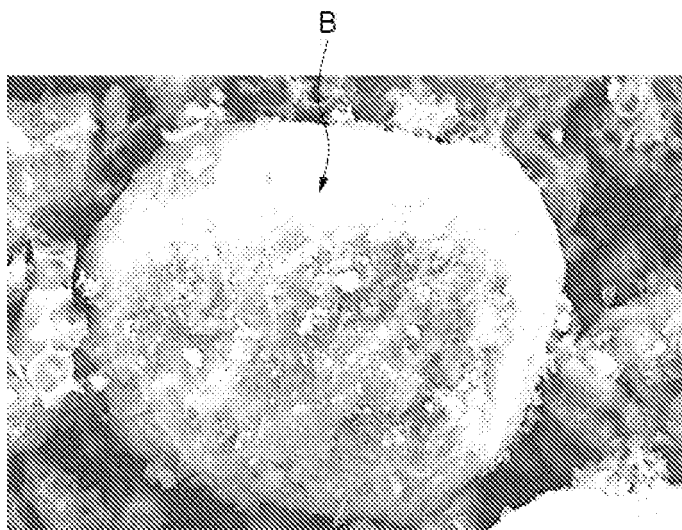
[Fig. 1]



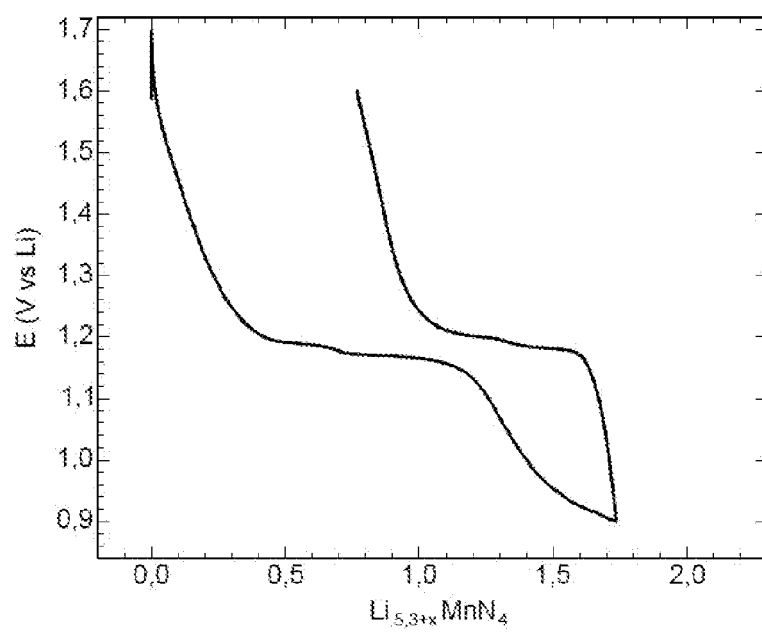
[Fig. 2A]



[Fig. 2B]



[Fig. 3]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

PAN FENG ET AL: "High-Energy Density Redox Flow Lithium Battery with Unprecedented Voltage Efficiency",
CHEMISTRY OF MATERIALS,
vol. 28, no. 7, 12 avril 2016 (2016-04-12)
, pages 2052-2057, XP55951072,
US
ISSN: 0897-4756, DOI:
10.1021/acs.chemmater.5b04558

CABANA J ET AL: "High rate performance of lithium manganese nitride and oxynitride as negative electrodes in lithium batteries",
ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER
AMSTERDAM, NL,
vol. 12, no. 2,
1 février 2010 (2010-02-01), pages
315-318, XP026858679,
ISSN: 1388-2481, DOI:
10.1016/J.ELECOM.2009.12.027
[extrait le 2010-01-16]

SUZUKI S ET AL: "Electronic structure and electrochemical properties of electrode material $\text{Li}_{1-x}\text{MnN}_4$ ",
SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB.
COMPANY. AMSTERDAM; NL, NL,
vol. 116, no. 1-2,
1 janvier 1999 (1999-01-01), pages 1-9,
XP004152273,
ISSN: 0167-2738, DOI:
10.1016/S0167-2738(98)00337-3

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT