



(51) Classification internationale des brevets :

H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/1315* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2019/066686

(22) Date de dépôt international :

24 juin 2019 (24.06.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1855690 26 juin 2018 (26.06.2018) FR

(71) Déposants : **SAFT** [FR/FR] ; 26 Quai Charles Pasqua, 92300 Levallois-perret (FR). **ENSICAEN** [FR/FR] ; 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex 4 (FR). **UNIVERSITE DE CAEN NORMANDIE** [FR/FR] ; Esplanade de la Paix, 14000 Caen (FR). **CENTRE NATIO-**

NAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR] ; 3, rue Michel Ange, 75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs : **GARITTE, Emmanuelle** ; 13 rue Louis Blériot, 33160 St Medard en Jalles (FR). **GILLOT, Stéphane** ; 10 Bis cité Lavoisier, 33440 Ambares et Lagrave (FR). **JORDY, Christian** ; 22 rue Lauriers, 33440 Saint Louis de Montferland (FR). **PRALONG, Valérie** ; 31 rue Lt Jean Formey de St Louvent, 14000 Caen (FR). **ADAMCZYK, Evan** ; 8 Impasse des Erables, 14210 Mondrainville (FR).

(74) Mandataire : **HIRSCH & ASSOCIES** ; 137 rue de l'Université, 75007 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: SACRIFICIAL ACTIVE MATERIAL OF A POSITIVE ELECTRODE FOR A SODIUM-ION ELECTROCHEMICAL ELEMENT

(54) Titre: MATIERE ACTIVE SACRIFICIELLE D'ELECTRODE POSITIVE POUR ELEMENT ELECTROCHIMIQUE SODIUM-ION

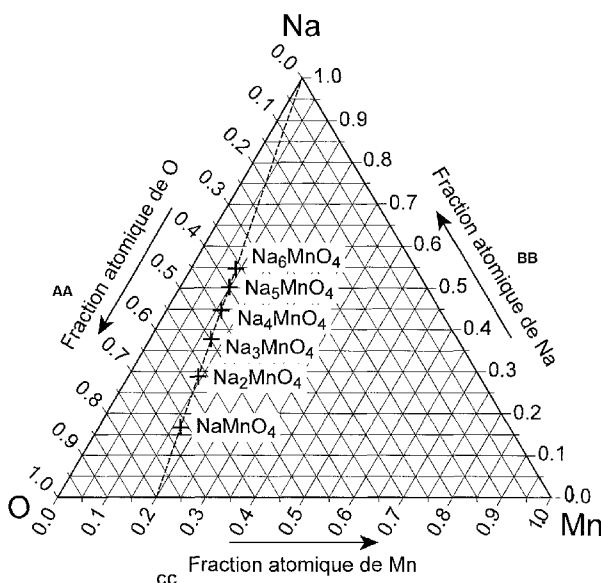


Figure 2

AA Atomic fraction of O
BB Atomic fraction of Na
CC Atomic fraction of Mn

(57) Abstract: The invention relates to a positive electrode for a sodium-ion electrochemical element, said electrode comprising a compound of formula $\text{Na}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{4+y \cdot (n-8+x)/2+z}$ in which: $2.5 \leq x \leq 6.5$; $0 \leq y \leq 0.5$; $-0.2 \leq z \leq 0.2$; n being the degree of oxidation of M in the compound and being between 2 and 5, and M being selected from the group consisting of Fe, Co, Ni, B, Al, Ti, Si, V, Mo, Zr and a mixture thereof where $n=2$ or 3 for $\text{M}=\text{Fe}$, Co, Ni, $n=3$ for $\text{M}=\text{B}$, Al, $n=3$ to 5 for $\text{M}=\text{V}$, Mo, and $n=4$ for $\text{M}=\text{Si}$, Zr, Ti. The use of the compound as a sacrificial active material of a positive electrode of a sodium-ion element allows an increase of approximately 10% in the reversible mass capacity of said element.

(57) Abrégé : Une électrode positive pour élément électrochimique sodium-ion, ladite électrode comprenant un composé de formule $\text{Na}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{4+y \cdot (n-8+x)/2+z}$ dans laquelle: $2,5 \leq x \leq 6,5$; $0 \leq y \leq 0,5$; $-0,2 \leq z \leq 0,2$; n est le degré d'oxydation de M dans le composé et n va de 2 à 5; M étant choisi dans le groupe consistant en Fe, Co, Ni, B, Al, Ti, Si, V, Mo, Zr et un mélange de ceux-ci avec $n=2$ ou 3 pour $\text{M}=\text{Fe}$, Co, Ni, $n=3$ pour $\text{M}=\text{B}$, Al, $n=3$ à 5 pour $\text{M}=\text{V}$, Mo, $n=4$ pour $\text{M}=\text{Si}$, Zr, Ti. L'utilisation du composé comme matière active sacrificielle d'une électrode positive d'un élément sodium-ion permet d'augmenter d'environ 10% la capacité massique réversible de cet élément.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

MATIERE ACTIVE SACRIFICIELLE D'ELECTRODE POSITIVE POUR ELEMENT ELECTROCHIMIQUE SODIUM-ION

5 DOMAINE DE L'INVENTION

Le domaine technique de l'invention est celui des matières électrochimiquement actives destinées à être utilisées dans l'électrode positive (ou cathode) d'un élément électrochimique rechargeable (ou accumulateur) de type sodium-ion.

10 ART ANTERIEUR

Le terme « élément » utilisé dans ce qui suit désigne un élément électrochimique. Les termes « élément » et « élément électrochimique » sont utilisés de manière interchangeable dans la présente description.

Un élément électrochimique sodium-ion est connu de l'état de la technique. Son
15 fonctionnement est fondé sur le principe de l'insertion réversible de sodium dans une structure hôte d'une matière électrochimiquement active. Lors de la charge de l'élément, la matière électrochimiquement active de l'électrode positive s'oxyde et désinsère de sa structure du sodium tandis que la matière électrochimiquement active de l'électrode négative se réduit et du sodium vient s'insérer dans sa structure. A l'inverse, lors de la décharge de l'élément, la matière
20 électrochimiquement active de l'électrode positive se réduit et insère dans sa structure du sodium tandis que la matière électrochimiquement active de l'électrode négative s'oxyde et du sodium se désinsère de sa structure. Un élément sodium-ion constitue une alternative intéressante à un élément lithium-ion en raison d'une plus grande abondance du sodium par rapport au lithium et en raison du coût plus faible du sodium.

25 Le carbone, en particulier le carbone dit « dur », c'est-à-dire à l'état d'hybridation sp^2 , est couramment utilisé comme matière électrochimiquement active de l'électrode négative d'un élément sodium-ion. Lors de la première charge de l'élément, il se forme par décomposition de l'électrolyte contenu dans l'élément une couche de passivation à la surface de l'électrode négative. La formation de celle-ci est nécessaire pour éviter une réduction continue de
30 l'électrolyte sur l'électrode négative. Cette couche de passivation consomme du sodium qui ne sera plus utilisé pour s'insérer et se désinsérer et qui ne participera donc pas aux décharges ultérieures. Elle est à l'origine d'une capacité irréversible de l'électrode négative.

A l'électrode positive, au cours de la décharge de l'élément électrochimique, une fraction du sodium ne se réinsère pas dans la structure de la matière électrochimiquement active positive. Cette fraction non utilisée constitue la capacité irréversible de l'électrode positive.

Certains éléments électrochimiques sodium-ion sont caractérisés par une capacité irréversible de l'électrode négative supérieure à celle de l'électrode positive. On peut citer les éléments électrochimiques comprenant une électrode négative à base de carbone dur et une électrode positive dont la matière active est à base de phosphate, par exemple de formule $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Une des conséquences de l'existence de cette différence entre les capacités irréversibles est la non utilisation d'une partie de la capacité de l'électrode ayant la capacité irréversible la plus faible. La densité d'énergie de l'élément électrochimique est alors inférieure à celle d'un élément dont les capacités irréversibles seraient identiques pour les deux électrodes. Ce problème est illustré à la figure 1a. Le rectangle gauche représente la capacité de l'électrode positive. Le rectangle droit représente celle de l'électrode négative. La partie non hachurée de chaque rectangle représente la capacité réversible tandis que la partie hachurée représente la capacité irréversible. On constate que l'électrode positive et l'électrode négative possèdent la même capacité totale mais présentent des capacités irréversibles différentes. L'électrode positive présente une capacité irréversible inférieure à celle de l'électrode négative. Comme la décharge de l'élément électrochimique est limitée par l'électrode présentant la plus faible capacité réversible, la décharge de l'élément s'arrêtera lorsque la capacité réversible de l'électrode négative aura été complètement utilisée. Par conséquent, il existe dans l'électrode positive une fraction de matière électrochimiquement active qui ne sera pas utilisée au cours de la décharge de l'élément électrochimique. Cette fraction non utilisée correspond à la différence de superficie des deux surfaces hachurées. Cette fraction de matière active positive non exploitée représente une certaine masse et un certain volume de l'électrode positive. Elle pénalise donc la capacité massique et la capacité volumique de l'élément électrochimique.

Différents moyens ont été recherchés pour réduire la différence entre la capacité irréversible de l'électrode positive et la capacité irréversible de l'électrode négative. Il est possible d'égaliser artificiellement les capacités irréversibles soit en préchargeant l'électrode négative, par exemple en y ajoutant du sodium métal, soit en ajoutant dans l'électrode positive une matière active de forte capacité irréversible, encore appelée matière positive sacrificielle. Dans ce dernier cas, l'utilisation d'une matière active présentant une forte capacité irréversible permet d'alléger l'électrode positive puisqu'en comparaison avec une matière active présentant

une faible capacité irréversible, il suffit d'utiliser une masse moindre de matière active pour une capacité irréversible donnée.

On connaît différentes matières actives positives sacrificielles pour élément électrochimique sodium-ion. On peut citer NaNO_3 qui possède une capacité théorique de 315
5 mAh/g.

Le document FR-A-2 961 634 décrit une matière active sacrificielle d'électrode positive pour élément sodium-ion ou lithium-ion, qui est un sel dont le cation est choisi parmi Li^+ , Na^+ , K^+ et les cations onium et dont l'anion est un anion rédox choisi parmi les anions azotures, les anions cétocarboxylates et les anions hydrazides.

10 Le document KR 2017-0058673 décrit une matière active sacrificielle d'électrode positive pour élément sodium-ion, de formule NaMO_2 dans laquelle M est un métal de transition et recouverte d'un revêtement de NaNO_3 .

On recherche de nouvelles matières actives sacrificielles d'électrode positive pour élément sodium-ion. On cherche aussi à ce que ces nouvelles matières actives sacrificielles
15 présentent une capacité massique de première charge élevée, c'est-à-dire de préférence d'au moins 285 mAh/g, de préférence encore d'au moins 400 mAh/g, de manière encore plus préférée d'au moins 450 mAh/g pour une tension de charge allant jusqu'à 4 V par rapport au potentiel du couple Na/Na^+ .

20 RESUME DE L'INVENTION

A cet effet, l'invention propose de nouveaux composés utilisables comme matière active sacrificielle dans une électrode positive d'un élément électrochimique sodium-ion, en mélange avec d'autres matières électrochimiquement actives, pour compenser la différence des capacités irréversibles entre l'électrode positive et l'électrode négative.

25 L'invention a donc pour objet une électrode positive pour élément électrochimique sodium-ion, ladite électrode comprenant un composé de formule $\text{Na}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{4+y.(n-8+x)/2+z}$ dans laquelle :

$$2,5 \leq x \leq 6,5 ;$$

$$0 \leq y \leq 0,5 ;$$

$$-0,2 \leq z \leq 0,2 ;$$

n est le degré d'oxydation de M dans le composé et n va de 2 à 5 ;

M est choisi dans le groupe consistant en Fe, Co, Ni, B, Al, Ti, Si, V, Mo, Zr et un mélange de ceux-ci, avec

n=2 ou 3 pour M=Fe, Co, Ni

n=3 pour M=B, Al

n=3 à 5 pour M=V, Mo

n=4 pour M=Si, Zr, Ti.

Selon un mode de réalisation, x vaut 3, 4, 5 ou 6, de préférence 3 ou 5.

5 Selon un mode de réalisation, y=0.

Selon un mode de réalisation, z=0.

Selon un mode de réalisation, M est V.

Selon un mode de réalisation, M est choisi parmi Co, Ni, Fe, Al seul ou en combinaison.

10 L'invention a également pour objet une électrode comprenant une première matière électrochimiquement active qui est le composé tel que décrit ci-avant et au moins une seconde matière électrochimiquement active.

La seconde matière électrochimiquement active peut être choisie dans le groupe consistant en :

- un composé i) de formule $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$;

15 - un composé ii) de formule NaXO_2 où X désigne au moins un métal de transition ;

- un composé iii) analogue du bleu de Prusse, de formule $\text{A}_x\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, où A est un cation alcalin, et P et R sont des cations divalents ou trivalents de métaux de transition; et

- un mélange de plusieurs des composés i) à iii).

20 Selon un mode de réalisation, la masse de la première matière électrochimiquement active représente de 1 à 10 % ou de 3 à 6 % de la masse des matières actives présentes dans l'électrode.

L'invention a également pour objet un élément électrochimique sodium-ion comprenant au moins une électrode positive telle que décrite ci-avant.

25 Selon un mode de réalisation, l'élément électrochimique sodium-ion comprend en outre au moins une électrode négative comprenant du carbone, de préférence du carbone à l'état d'hybridation sp^2 .

L'utilisation du composé comme matière active sacrificielle d'une électrode positive d'un élément sodium-ion permet d'augmenter d'environ 10% la capacité massique réversible
30 de cet élément.

Enfin, l'invention a pour objet un procédé de fabrication du composé décrit ci-avant, ledit procédé comprenant les étapes de :

a) mise à disposition d'un mélange comprenant Na_2O , Na_2O_2 et MnO_2 en quantités correspondant à la stœchiométrie des éléments Na, Mn, M et O dans la formule $\text{Na}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{4+y.(n-8+x)/2+z}$ du composé décrit ci-avant ;

5 b) broyage du mélange sous atmosphère inerte ou chauffage du mélange sous gaz inerte ou sous flux d'oxygène.

Selon un mode de réalisation, le broyage du mélange sous atmosphère inerte de l'étape b) est suivi d'une trempe du mélange sous atmosphère inerte.

Selon un mode de réalisation, à l'étape a), on utilise un excès de Na_2O d'environ 10% par rapport à la quantité théorique nécessaire pour obtenir le composé de formule
10 $\text{Na}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{4+y.(n-8+x)/2+z}$.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1a représente schématiquement les capacités de l'électrode positive et de l'électrode négative d'un élément électrochimique sodium-ion de l'art antérieur dans lequel la
15 capacité irréversible de l'électrode négative est supérieure à celle de l'électrode positive.

La figure 1b représente schématiquement les capacités de l'électrode positive et de l'électrode négative d'un élément électrochimique sodium-ion selon l'invention dans lequel la différence entre la capacité irréversible de l'électrode positive et la capacité irréversible de l'électrode négative a été réduite par rapport à la situation illustrée à la figure 1a.

20 La figure 2 est un diagramme ternaire du système Na-Mn-O. Ce diagramme montre l'emplacement des composés de formule NaMnO_4 , Na_2MnO_4 , Na_3MnO_4 , Na_4MnO_4 , Na_5MnO_4 et Na_6MnO_4 dans le diagramme ternaire.

La figure 3 est un diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre du composé Na_3MnO_4 de l'exemple 1.

25 La figure 4 est un diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre du composé Na_5MnO_4 de l'exemple 2.

La figure 5a représente les courbes de cyclage galvanostatique au cours du premier et du second cycle du cyclage du composé de l'exemple 1 utilisé dans l'électrode positive d'un demi-élément. Les courbes A et B sont respectivement les courbes de charge et de décharge au
30 premier cycle. Les courbes C et D sont respectivement les courbes de charge et de décharge au second cycle. La figure 5b représente les courbes A' et C' dérivées respectivement des courbes de charge A et C de la figure 5a.

La figure 6a représente les courbes de cyclage galvanostatique au cours du premier et du second cycle du cyclage du composé de l'exemple 2 utilisé dans l'électrode positive d'un

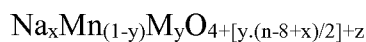
demi-élément. Les courbes A et B sont respectivement les courbes de charge et de décharge au premier cycle. Les courbes C et D sont respectivement les courbes de charge et de décharge au second cycle. La figure 6b représente les courbes A' et C' dérivées respectivement des courbes de charge A et C de la figure 6a.

5 La figure 7 représente les courbes de charge / décharge des éléments I, II et III au cours du premier cycle galvanostatique.

La figure 8 représente les courbes de charge / décharge des éléments I, II et III au cours du deuxième cycle galvanostatique.

10 DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DETAILLES

Le composé utilisable comme matière active sacrificielle dans l'électrode positive d'un élément sodium-ion a pour formule :



dans laquelle :

15 $2,5 \leq x \leq 6,5$;

$0 \leq y \leq 0,5$;

$-0,2 \leq z \leq 0,2$;

n est le degré d'oxydation de M dans le composé et n va de 2 à 5 ;

M est choisi dans le groupe consistant en Fe, Co, Ni, B, Al, Ti, Si, V, Mo, Zr et un mélange de
20 ceux-ci, avec

n=2 ou 3 pour M=Fe, Co, Ni

n=3 pour M=B, Al

n=3 à 5 pour M=V, Mo

n=4 pour M=Si, Zr, Ti.

25 Cette formule définit un domaine de compositions qui peut être représenté schématiquement à l'aide d'un diagramme ternaire dont les sommets sont constitués des éléments chimiques Na, Mn et O. En faisant l'hypothèse que l'élément M est absent du composé et que z=0, on peut réécrire la formule du composé Na_xMnO_4 . La figure 2 représente la position des composés Na_xMnO_4 dans le diagramme ternaire pour x allant de 1 à 6, les valeurs de x
30 égales à 1 et 2 correspondant à des composés ne faisant pas partie de l'invention. Les états d'oxydation du manganèse dans ces composés vont de +II (Na_6MnO_4) à +VII (NaMnO_4). Par conséquent, les degrés d'oxydation des éléments électrochimiquement actifs mis en jeu lors de la charge sont les suivants : +2/+3/+4/+5/+6/+7 pour le manganèse ainsi que $\text{O}^{2-}/\text{O}^-/\text{O}_2$ pour

l'oxygène. La capacité théorique du composé est d'autant plus élevée que la teneur en sodium dans le composé est élevée.

Selon un mode de réalisation, $z=0$. Des exemples préférés sont choisis parmi $\text{Na}_3\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{4+y.(n-5)/2}$, $\text{Na}_4\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{4+y.(n-4)/2}$, $\text{Na}_5\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{4+y.(n-3)/2}$ et

5 $\text{Na}_6\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{4+y.(n-2)/2}$. Selon un mode de réalisation, $y=0$.

Selon un mode de réalisation, M est choisi dans le groupe consistant en Co, Ni, Fe, Al, V ou un mélange de ceux-ci. De préférence, M est V.

Le composé utilisable comme matière active sacrificielle présente une capacité irréversible élevée, c'est-à-dire qu'il est capable au cours de sa première charge de désinsérer de sa structure une quantité élevée d'atomes de sodium, libérés lors de l'oxydation du manganèse et/ou de l'oxygène mais qu'au cours de la décharge consécutive à la première charge, seule une faible quantité d'ions sodium se réinsère dans la structure du composé, suite à la réduction du manganèse et/ou de l'oxygène.

Le composé utilisable comme matière active sacrificielle est généralement mélangé à au moins une seconde matière électrochimiquement active connue dans le domaine technique des éléments sodium-ion. En effet, la présence du composé utilisable comme matière active sacrificielle comme seule matière électrochimiquement active ne permet pas d'obtenir un élément présentant une densité d'énergie suffisante. Cette seconde matière électrochimiquement active présente de préférence une capacité réversible élevée. Elle peut être choisie dans le groupe consistant en :

- un composé i) de formule $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$;
- un composé ii) de formule NaMO_2 où M désigne au moins un métal de transition ;
- un composé iii) analogue du bleu de Prusse, de formule $\text{A}_x\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, où A est un cation alcalin et P et R sont des cations divalents ou trivalents de métaux de transition;
- et
- un mélange de plusieurs des composés i) à iii).

De manière avantageuse, l'élément électrochimique sodium-ion comprend :

- au moins une électrode négative comprenant une matière active présentant une capacité irréversible supérieure en pourcentage à la capacité irréversible de l'électrode positive,
- au moins une électrode positive comprenant le composé utilisable comme matière active sacrificielle, généralement en mélange avec un ou plusieurs des composés i) à iii).

La matière active de l'électrode négative présente de préférence une forte capacité irréversible et est choisie de préférence parmi le graphite et le carbone dur, c'est-à-dire du carbone à l'état d'hybridation sp^2 .

L'utilisation du composé dans une électrode positive d'un élément sodium-ion permet d'augmenter la capacité massique réversible de l'élément d'environ 10 %.

Généralement, du carbone est mélangé au composé utilisable comme matière active sacrificielle et/ou à toute autre matière électrochimiquement active présente dans l'électrode positive. La proportion massique de carbone utilisée représente généralement de 3 à 10% de la somme des masses des matières actives positives.

Le composé utilisable comme matière active sacrificielle peut être fabriqué par un procédé comprenant les étapes de :

a) mise à disposition d'un mélange comprenant les précurseurs Na_2O , Na_2O_2 et MnO_2 en quantités correspondant à la stoechiométrie des éléments Na, Mn, M et O dans la formule $Na_xMn_{(1-y)}M_yO_{4+y.(n-8+x)/2+z}$;

b) broyage du mélange de précurseurs sous atmosphère inerte ou chauffage du mélange de précurseurs sous flux d'oxygène ou sous gaz inerte.

A l'étape a), on peut utiliser un excès de Na_2O d'environ 10% par rapport à la quantité théorique nécessaire pour obtenir le composé de formule $Na_xMn_{(1-y)}M_yO_{4+y.(n-8+x)/2+z}$.

Le broyage du mélange de précurseurs de l'étape b) peut être réalisé en ayant recours à la mécanosynthèse. On entend par mécanosynthèse l'ensemble des techniques de matériaux dans lesquelles l'énergie d'activation de la réaction chimique entre des précurseurs est apportée par des moyens mécaniques. Un broyeur à billes (« ball-mill ») peut être utilisé à cette fin. Na_5MnO_4 est de préférence obtenu par mécanosynthèse.

Le chauffage du mélange de précurseurs de l'étape b) peut être réalisé en appliquant une montée en température d'une à trois heures, jusqu'à atteindre une température comprise entre 250 et 350°C. La température est maintenue constante pendant une durée allant de 5 à 7 heures. Enfin, le mélange peut subir une trempe à température ambiante sous atmosphère inerte. Na_3MnO_4 est de préférence obtenu par la technique de chauffage.

EXEMPLES

Des exemples de composés selon l'invention et hors invention ont été synthétisés. Leur composition est indiquée respectivement dans les Tableaux 1 et 2. Le mode opératoire utilisé pour synthétiser les composés des exemples 1 et 2 est décrit ci-après :

Exemple 1 : Na_3MnO_4

Le composé Na_3MnO_4 a été obtenu par synthèse à l'état solide en four tubulaire sous flux d'oxygène. Les précurseurs Na_2O (Sigma-Aldrich, 80 %), Na_2O_2 (Sigma-Aldrich, 93%) et MnO_2 (Alfa Aesar, 99,9 %) ont d'abord été intimement broyés au mortier en boîte à gants sous argon pour éviter toute contamination à l'air. Na_2O a été pesé en léger excès (10 % massique) pour compenser les pertes lors de la synthèse et pouvoir respecter la stœchiométrie finale.

La réaction chimique est : $2 \text{Na}_2\text{O} + 1 \text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{MnO}_2 \rightarrow 2 \text{Na}_3\text{MnO}_4$

La poudre de précurseurs a été placée en barquette d'alumine (Al_2O_3) et installée dans un four tubulaire fermé, sous flux d'oxygène. Le cycle thermique est le suivant : montée en température en 2 heures, palier à 300 °C pendant 6 heures et trempe à température ambiante en atmosphère d'argon. Na_3MnO_4 ainsi obtenu est une poudre de couleur turquoise sensible à l'air.

Le diagramme de diffraction du matériau Na_3MnO_4 obtenu est représenté figure 3. Il indique que sa structure est proche de celle de Na_3VO_4 (*J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 15, 1513-1517), avec des pics non indexés et des impuretés de type NaMnO_2 (ronds noirs).

Exemple 2 : Na_5MnO_4

Le composé Na_5MnO_4 a été obtenu par mécano-synthèse (« ball-milling »). Les précurseurs Na_2O (Sigma-Aldrich, 80 %), MnO et MnO_2 ont d'abord été broyés au mortier, en boîte à gants sous argon pour éviter toute contamination à l'air. Na_2O a été pesé en léger excès (10 % massique) pour compenser les pertes lors de la synthèse et pouvoir respecter la stœchiométrie finale.

La réaction chimique est : $5 \text{Na}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{MnO}_2 \rightarrow 2 \text{Na}_5\text{MnO}_4$

La poudre de précurseurs a ensuite été placée dans un bol de broyage en carbure de tungstène de 20 mL avec 4 billes de broyage en carbure de tungstène de 10 mm de diamètre. Le broyage a ensuite été effectué à une vitesse de 700 tours/min pendant 5 heures, avec des pauses de 5 minutes toutes les 30 minutes. Le bol a été ouvert en boîte à gants pour éviter tout risque de contamination et la poudre a été décollée des parois. Trois autres étapes de broyage de 5 heures ont été réalisées avec décollage de la poudre entre chaque étape, pour un total de 20 heures de temps de broyage. Na_5MnO_4 ainsi obtenu est une poudre de couleur verte sensible à l'air.

Le diagramme de diffraction du composé Na_5MnO_4 est représenté figure 4. Ce composé cristallise selon le groupe d'espace $\text{Pmn}2_1$. Le diagramme de diffraction montre des pics relativement larges, ce qui indique que le composé est faiblement cristallisé.

		Coefficients stœchiométriques des précurseurs					
N° exemple	Formule	Na ₂ O	Na ₂ O ₂	MnO	MnO ₂	M	degré d'oxydation de l'élément M
1	Na ₃ MnO ₄	1	0,5	-	1	-	-
2	Na ₅ MnO ₄	2,5	-	0,5	0,5	-	-
3	Na ₃ Mn _{0,5} V _{0,5} O ₄	1	0,5	-	0,5	V	5

Tableau 1

		Coefficients stœchiométriques des précurseurs				
N° contre exemple	Formule	Na ₂ O	Na ₂ O ₂	MnO	MnO ₂	Mn ⁽⁰⁾
1	Na ₂ MnO ₄	-	1	-	1	-
2	Na ₇ MnO ₄	3,5	-	0,5	-	0,5
3	Na ₃ MnO ₃	1	0,5	1	-	-
4	Na ₅ MnO ₃	2,5	-	0,5	-	0,5

Tableau 2

5 Caractérisation électrochimique en demi-élément :

La caractérisation électrochimique des composés Na₃MnO₄ et Na₅MnO₄ des exemples 1 et 2 a été réalisée dans des éléments électrochimiques de laboratoire de type Swagelok®. Ces éléments comprennent un électrolyte comprenant un sel de NaPF₆ (Alfa Aesar, 98 %) dissous à une concentration de 1 mol.L⁻¹ dans du carbonate de propylène (Sigma-Aldrich, 99,7 %).

10 L'électrode de travail a été préparée à partir d'un mélange de Na_xMnO₄ (x=3 ou 5) / carbone noir d'acétylène (Alfa Aesar, 99,9 %) dans un rapport massique de 50/50. La contre-électrode

est du sodium métallique (Sigma-Aldrich, 99,9 %). Les éléments électrochimiques ont été cyclées à courant constant à un potentiel compris entre 1,5 et 4,0 V par rapport au potentiel du couple Na^+/Na , le courant correspondant à l'extraction d'un atome de sodium en 20 heures par formule de composé Na_xMnO_4 (soit au régime de C/60 pour Na_3MnO_4 et C/100 pour Na_5MnO_4) sur un potentiostat BCS-805 (Biologic SA[®], Claix, France) à température ambiante. Les capacités chargées ont été mesurées pour chacun des composés des exemples 1 à 3 selon l'invention et chacun des exemples 1 à 4 hors invention. Les résultats des mesures de capacité chargée sont indiqués respectivement aux Tableaux 3 et 4.

N° exemple	Formule	Capacité massique chargée mesurée (mAh/g)
1	Na_3MnO_4	285
2	Na_5MnO_4	460
3	$\text{Na}_3\text{Mn}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_4$	288

Tableau 3

N° contre-exemple	Formule	Capacité massique chargée mesurée (mAh/g)
1	Na_2MnO_4	200
2	Na_7MnO_4	130
3	Na_3MnO_3	150
4	Na_5MnO_3	170

Tableau 4

Les résultats du Tableau 3 montrent que les composés des exemples 1 à 3 selon l'invention présentent une capacité massique en charge élevée, d'au moins 285 mAh/g, qui est supérieure à celle des composés des exemples 1 à 4 hors invention.

La mesure de la capacité massique chargée permet de déterminer le nombre réel d'atomes de sodium x désinsérés de la structure du composé lors de la charge de l'électrode, sachant que lors de la désinsertion d'un atome de sodium, les atomes de manganèse et/ou d'oxygène s'oxydent en libérant un électron qui migre vers la contre-électrode à travers le circuit de charge.

Pour le composé Na_3MnO_4 , $x = 285 \times 188 / 26800 \sim 2$

où :

285 est la capacité massique chargée mesurée (mAh/g)

188 est la masse molaire du composé Na_3MnO_4 (g)

26800 est la quantité d'électricité correspondant au passage d'une mole d'électrons (mAh)

La charge du composé Na_3MnO_4 entre 1,5 et 4 V par rapport au potentiel du couple Na^+/Na s'accompagne de la désinsertion de 2 atomes de sodium au lieu des 3 atomes de sodium théoriquement attendus. La désinsertion de deux atomes de sodium du composé Na_3MnO_4 conduit donc au composé NaMnO_4 .

Un calcul similaire montre que la charge du composé Na_5MnO_4 entre 1,5 et 4 V par rapport au potentiel du couple Na^+/Na s'accompagne de la désinsertion de 4 atomes de sodium au lieu des 5 atomes théoriques. La désinsertion de quatre atomes de sodium du composé Na_5MnO_4 conduit donc au composé NaMnO_4 .

La figure 5a représente les courbes de cyclage galvanostatique du composé Na_3MnO_4 entre 1,5 et 4 V par rapport au potentiel du couple Na^+/Na au cours du premier et du second cycle. Les courbes A et B sont respectivement les courbes de charge et de décharge au premier cycle. La courbe B montre que seulement 0,3 atome de sodium se réinsère dans la structure du composé Na_3MnO_4 lors de la décharge alors que 2 atomes de sodium s'étaient désinsérés lors de la charge. L'écart élevé entre le nombre d'atomes de sodium désinséré et le nombre d'atomes de sodium réinsérés indique que le composé Na_3MnO_4 présente une forte capacité irréversible. La courbe C est la courbe de charge au second cycle. Elle montre qu'environ 0,5 atome de sodium se désinsèrent au cours de cette charge. La courbe D est la courbe de décharge au second cycle. Le nombre d'atomes de sodium qui se réinsèrent dans la structure du composé Na_3MnO_4 lors de la décharge au second cycle est sensiblement égal au nombre d'atomes de sodium qui se sont réinsérés dans la structure du composé au premier cycle soit environ 0,3.

La figure 5b représente les courbes dérivées A' et C' des courbes A et C de charge du composé Na_3MnO_4 de la figure 5a. La courbe dérivée A' comprend deux pics, le premier situé au potentiel de 3,15 V et le second situé au potentiel de 3,59 V. Le pic situé au potentiel de 3,15 V correspond à l'oxydation de Na_3MnO_4 en Na_2MnO_4 au cours de laquelle le manganèse passe

du degré d'oxydation +5 au degré d'oxydation +6. Le pic situé au potentiel de 3,59 V correspond à l'oxydation de Na_2MnO_4 en NaMnO_4 au cours de laquelle le manganèse passe du degré d'oxydation +6 au degré d'oxydation +7.

La figure 6a représente les courbes de cyclage galvanostatique du composé Na_5MnO_4 entre 1,5 et 4 V par rapport au potentiel du couple Na^+/Na au cours du premier et du second cycle. La courbe A est la courbe de charge au premier cycle. Au cours de la première charge à un régime équivalent à la désinsertion d'un atome de sodium en 20 heures, entre 4 et 5 ions sodium peuvent être extraits du matériau, résultant en une capacité massique de 460-570 mAh/g. La courbe B est la courbe de décharge au premier cycle. Celle-ci montre que seulement 0,8 atome de sodium se réinsère dans la structure du composé Na_5MnO_4 lors de la décharge alors qu'entre 4 et 5 atomes de sodium s'étaient désinsérés lors de la charge. Cet écart indique que le composé Na_5MnO_4 présente une forte capacité irréversible. La courbe C est la courbe de charge au second cycle. Elle montre qu'environ 1 atome de sodium se désinsère au cours de cette charge. La courbe D est la courbe de décharge au second cycle. Le nombre d'atomes de sodium qui se réinsèrent dans la structure du composé Na_5MnO_4 lors de la décharge au second cycle est sensiblement égal au nombre d'atomes de sodium qui se sont réinsérés dans la structure du composé au premier cycle soit environ 0,8.

La figure 6b représente les courbes dérivées des courbes A et C de charge du composé Na_5MnO_4 de la figure 6a. La courbe A' dérivée de la courbe A comprend de nombreux pics, ce qui indique un mécanisme d'oxydation complexe correspondant au comportement d'une solution solide.

Tests électriques en élément complet :

Afin de créer une capacité irréversible de l'électrode positive comparable à celle d'une électrode négative à base de carbone dur, 5,5% en masse du composé Na_3MnO_4 et 3,6% en masse du composé Na_5MnO_4 ont été ajoutés à une électrode positive à base de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Trois éléments sodium-ion I, II et III au format bouton CR 2540 ont été fabriqués. La nature de leurs constituants est indiquée au Tableau 5.

N° élément	Composition de la matière active de l'électrode positive (**)	Composition de l'électrode négative	Composition de l'électrolyte
I*	100 % $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	carbone "dur"	mélange 50 vol.% / 50 vol.% carbonate d'éthylène (EC)/ carbonate de diméthyle (DMC)
II	94,5 % $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ + 5,5% Na_3MnO_4		
III	96,4 % $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ + 3,6 % Na_5MnO_4		

Tableau 5

* Elément de référence

** Les pourcentages sont exprimés en masse par rapport à la masse totale de matière active positive

5

Validation du gain de capacité réversible massique par simulation :

L'utilisation du composé comme matière active sacrificielle d'une électrode positive d'un élément sodium-ion permet d'augmenter la capacité massique réversible de l'élément sodium-ion. Cet avantage est mis en évidence par simulation.

10

La capacité massique réversible obtenue en utilisant l'élément II selon l'invention a été comparée avec celle obtenue en utilisant l'élément I de référence.

On suppose que :

- $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ utilisé dans les éléments I et II présente une capacité massique totale de 125 mAh/g, dont 12 % sont constitués par la capacité massique irréversible, soit 15 mAh de capacité irréversible.

15

- le carbone « dur » utilisé dans les deux éléments I et II décrits ci-dessus présente une capacité massique totale de 312 mAh/g, dont 19 % sont constitués par la capacité massique irréversible, soit 60 mAh/g de capacité irréversible.

20

Le composé Na_3MnO_4 présente une capacité massique totale de 285 mAh/g et une capacité massique irréversible de 242 mAh/g déduite de la figure 5a.

Partant des valeurs numériques de capacités décrites ci-dessus et de la condition que la capacité totale de l'électrode négative est égale à la capacité totale de l'électrode positive, on peut calculer la capacité massique réversible des éléments I et II exprimée par gramme de matériau positif et négatif. Les résultats de ce calcul sont indiqués aux tableaux 6a et 6b.

25

O 2020/002246						
	Matière active +/-			Matière active -/-		
	description	capacité massique irréversible (mAh/g)	capacité massique totale (mAh/g)	description	Capacité massique irréversible (mAh/g)	Capacité massique totale (mAh/g)
Elément I	100% Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	15	125	carbone	60	312
Elément II	94,5 % Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ + 5,5% Na ₃ MnO ₄	27	134	carbone	60	312

Tableau 6a

15

Elément contenant 1 gramme de matière active positive et égalité des capacités de l'électrode positive et de l'électrode négative											
	description de l'électrode positive	masse matière +/- (g)	masse matière /-/ (g)	masse totale matières actives +/- et -/- (g)	capacité irréversible de l'électrode /-/ (mAh)	capacité irréversible de l'électrode +/- (mAh)	capacité totale de l'élément (=capacité totale de l'électrode -/-)	capacité irréversible de l'élément (=max (irrev/-/ ; irrev/+/))	capacité réversible de l'élément (mAh)	capacité massique de l'élément (mAh par g de matière active +/- et -/)	gain élément R vs. élément I (%)
Elément I	100% Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	1	0,40	1,40	24	15	125	24	101	72	
Elément II	94,5% Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ + 5,5% Na ₃ MnO ₄	1	0,43	1,43	26	27	134	27	117	75	4%

Tableau 6b

Le Tableau 6b indique que la capacité de l'élément II est de 75 mAh par gramme de matières actives positive et négative alors que celle de l'élément I est de seulement 72 mAh/g, soit un gain de capacité massique de 4 %.

Les capacités des électrodes positive et négative de l'élément I de référence sont représentées schématiquement à la figure 1a. L'électrode positive contenant 1 gramme de matériau positif présente une capacité totale de 125 mAh et une capacité irréversible de 15 mAh (rectangle gauche). L'électrode négative présente une capacité totale identique de 125 mAh et une capacité irréversible de 24 mAh (rectangle droit).

Les capacités des électrodes positive et négative de l'élément II selon l'invention sont représentées schématiquement à la figure 1b. On a substitué dans l'électrode positive de l'élément I, 5,5 % de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ par Na_3MnO_4 . La capacité irréversible apportée par $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ est de 14 mAh, celle apportée par Na_3MnO_4 est de 13 mAh, soit une capacité irréversible totale de 27 mAh. La capacité totale de l'électrode positive est portée à 134 mAh en raison de l'augmentation de la capacité apportée par Na_3MnO_4 (rectangle gauche). La capacité irréversible de l'électrode négative s'est accrue et est passée de 24 mAh à 27 mAh, en raison de l'augmentation de la capacité totale de l'électrode positive et de la condition imposée selon laquelle la capacité totale de l'électrode négative est maintenue à la même valeur que celle de l'électrode positive. La capacité de l'électrode négative est représentée sur le rectangle droit de la figure 1b.

La comparaison de la figure 1b avec la figure 1a montre que l'ajout de seulement 5,5 % de composé Na_3MnO_4 permet de réduire significativement la différence entre la capacité irréversible de l'électrode positive et la capacité irréversible de l'électrode négative. Le Tableau 6b montre que cette réduction de différence s'accompagne d'une augmentation de la capacité réversible massique de l'élément (exprimée par gramme de matières actives positive et négative) puisque la capacité réversible massique de l'élément II s'est accrue de 4 % par rapport à celle de l'élément I. Par conséquent, le principe de l'invention est bien vérifié.

Validation expérimentale du gain de capacité réversible massique :

L'augmentation de la capacité massique réversible de l'élément sodium-ion a également été mise en évidence expérimentalement par les tests électriques qui suivent.

Les tests électriques sur les éléments I, II et III ont été menés selon le protocole suivant :

1^{er} cycle :

1. Une charge à un régime correspondant à la désinsertion d'un ion Na^+ par composé Na_xMnO_4 en 20 heures jusqu'à une tension de 4 V ;

2. Puis un complément de charge à une tension constante de 4 V avec un courant de fin de charge correspondant à C/1300 ;
3. Finalement une charge à un régime de C/10 jusqu'à 4,3 V pour compléter la charge du matériau $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$;
- 5 4. Puis une décharge jusqu'à 2V à un régime à C/10.

2nd cycle :

1. Une charge jusqu'à 4,3 V à un régime de C/5 ;
2. Une décharge jusqu'à 2 V à un régime de C/5.

10

Les courbes de charge et de décharge des éléments I, II et III à un régime de C/5 ont été tracées. Elles sont représentées aux figures 7 et 8. Les capacités de première charge et de première décharge ont été mesurées et comparées. Les résultats sont rassemblés au Tableau 7.

N° élément	capacité massique chargée au cours de la 1 ^{ère} charge (mAh/g)	capacité massique déchargée au cours de la 1 ^{ère} décharge (mAh/g)	capacité massique irréversible au 1 ^{er} cycle (mAh/g)	capacité massique chargée au cours de la 2 ^{nde} charge (mAh/g)	capacité massique chargée au cours de la 2 ^{nde} décharge (mAh/g)	capacité massique irréversible au 2 nd cycle (mAh/g)	gain en capacité massique (%)
I	117	87	30	87	81	6	-
II	116	92	24	92	89	3	10
III	121	96	25	96	90	6	11

15

Tableau 7

L'addition du composé Na_3MnO_4 ou Na_5MnO_4 permet un gain d'environ 10% en capacité réversible à un régime de C/5.

- 20 A partir des capacités irréversibles des matériaux positifs et négatifs, un gain de l'ordre de 16% pourrait être attendu avec l'addition du matériau sacrificiel dans l'hypothèse d'un ratio entre la capacité totale de l'électrode négative et la capacité totale de l'électrode positive de 1,2 au lieu d'un ratio de 1, comme utilisé dans la simulation du tableau 6b.

REVENDICATIONS

1. Electrode positive pour élément électrochimique sodium-ion, ladite électrode comprenant un composé de formule $\text{Na}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{4+y.(n-8+x)/2+z}$
- 5 dans laquelle :
- $2,5 \leq x \leq 6,5$;
- $0 \leq y \leq 0,5$;
- $-0,2 \leq z \leq 0,2$;
- n est le degré d'oxydation de M dans le composé et n va de 2 à 5 ;
- 10 M étant choisi dans le groupe consistant en Fe, Co, Ni, B, Al, Ti, Si, V, Mo, Zr et un mélange de ceux-ci ; avec
- $n=2$ ou 3 pour $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$
- $n=3$ pour $\text{M}=\text{B}, \text{Al}$
- $n=3$ à 5 pour $\text{M}=\text{V}, \text{Mo}$
- 15 $n=4$ pour $\text{M}=\text{Si}, \text{Zr}, \text{Ti}$.
2. Electrode selon la revendication 1, dans laquelle x vaut 3, 4, 5 ou 6, de préférence 3 ou 5.
- 20 3. Electrode selon l'une des revendications 1 à 2, dans laquelle $y=0$.
4. Electrode selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle $z=0$.
5. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle M est V.
- 25 6. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle M est choisi parmi Co, Ni, Fe, Al seul ou en combinaison.
7. Electrode comprenant une première matière électrochimiquement active qui est le
- 30 composé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 6 et au moins une seconde matière électrochimiquement active.

8. Electrode selon la revendication 7, dans laquelle la seconde matière électrochimiquement active est choisie dans le groupe consistant en :

- un composé i) de formule $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$;
- un composé ii) de formule NaXO_2 où X désigne au moins un métal de transition ;
- 5 - un composé iii) analogue du bleu de Prusse, de formule $\text{A}_x\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, où A est un cation alcalin, et P et R sont des cations divalents ou trivalents de métaux de transition; et
- un mélange de plusieurs des composés i) à iii).

10 9. Electrode selon l'une des revendications 7 à 8, dans laquelle la masse de la première matière électrochimiquement active représente de 1 à 10 % de la masse des matières actives présentes dans l'électrode.

10. Electrode selon la revendication 9, dans laquelle la masse de la première matière électrochimiquement active représente de 3 à 6 % de la masse des matières actives présentes dans l'électrode.

11. Élément électrochimique sodium-ion comprenant au moins une électrode positive selon l'une des revendications 1 à 10.

20

12. Élément électrochimique sodium-ion selon la revendication 11 comprenant en outre au moins une électrode négative comprenant du carbone, de préférence du carbone à l'état d'hybridation sp^2 .

25 13. Procédé de fabrication du composé de formule $\text{Na}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{4+y \cdot (n-8+x)/2+z}$ dans laquelle :

$$2,5 \leq x \leq 6,5 ;$$

$$0 \leq y \leq 0,5 ;$$

$$-0,2 \leq z \leq 0,2 ;$$

30 n est le degré d'oxydation de M dans le composé et n va de 2 à 5 ;

M étant choisi dans le groupe consistant en Fe, Co, Ni, B, Al, Ti, Si, V, Mo, Zr et un mélange de ceux-ci, avec

$n=2$ ou 3 pour $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$

$n=3$ pour $\text{M}=\text{B}, \text{Al}$

n=3 à 5 pour M=V, Mo

n=4 pour M=Si, Zr, Ti

ledit procédé comprenant les étapes de :

- 5 a) mise à disposition d'un mélange comprenant Na_2O , Na_2O_2 et MnO_2 en quantités correspondant à la stœchiométrie des éléments Na, Mn, M et O dans la formule $\text{Na}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{4+y.(n-8+x)/2+z}$;

b) broyage du mélange sous atmosphère inerte ou chauffage du mélange sous gaz inerte ou sous flux d'oxygène.

- 10 14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel le broyage du mélange sous atmosphère inerte de l'étape b) est suivi d'une trempe du mélange sous atmosphère inerte.

- 15 15. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, dans lequel à l'étape a), on utilise un excès de Na_2O d'environ 10% par rapport à la quantité théorique nécessaire pour obtenir le composé de formule $\text{Na}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{4+y.(n-8+x)/2+z}$.

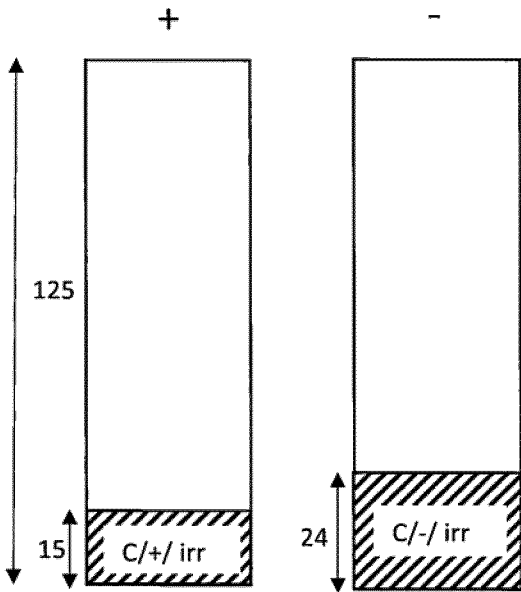


Fig.1a

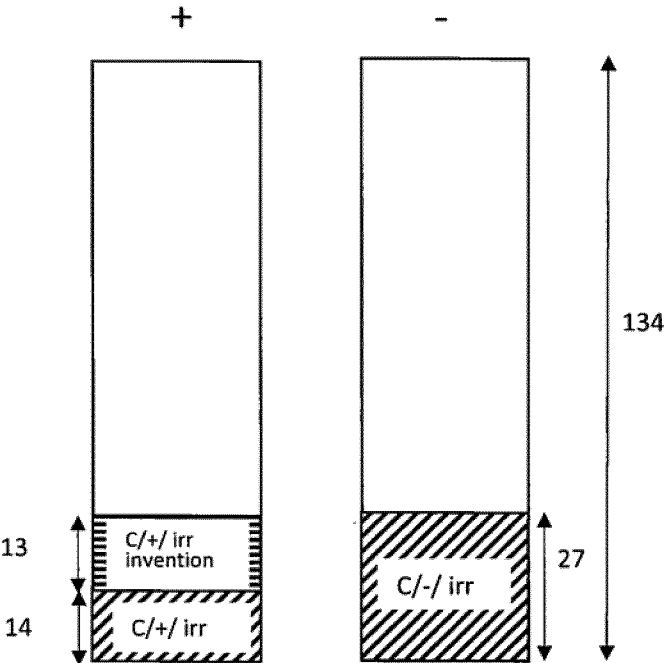


Fig.1b

2/5

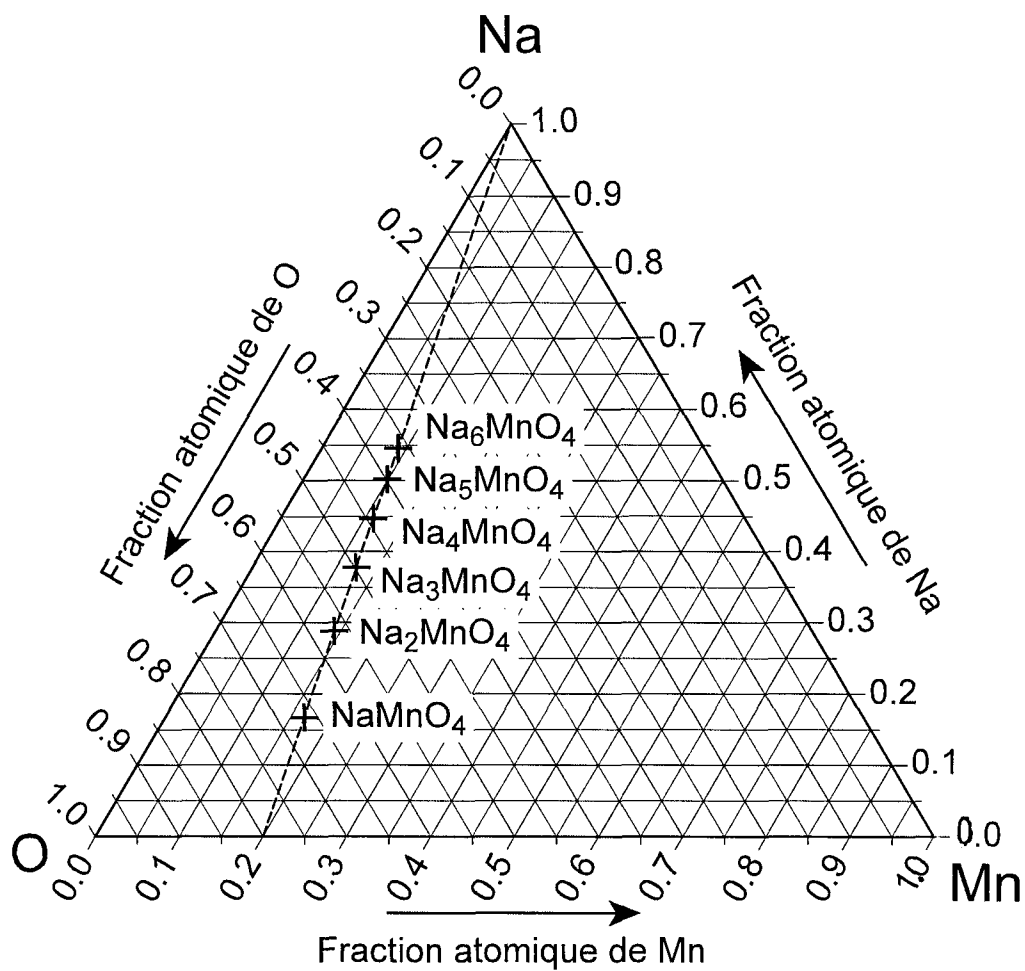


Figure 2

3/5

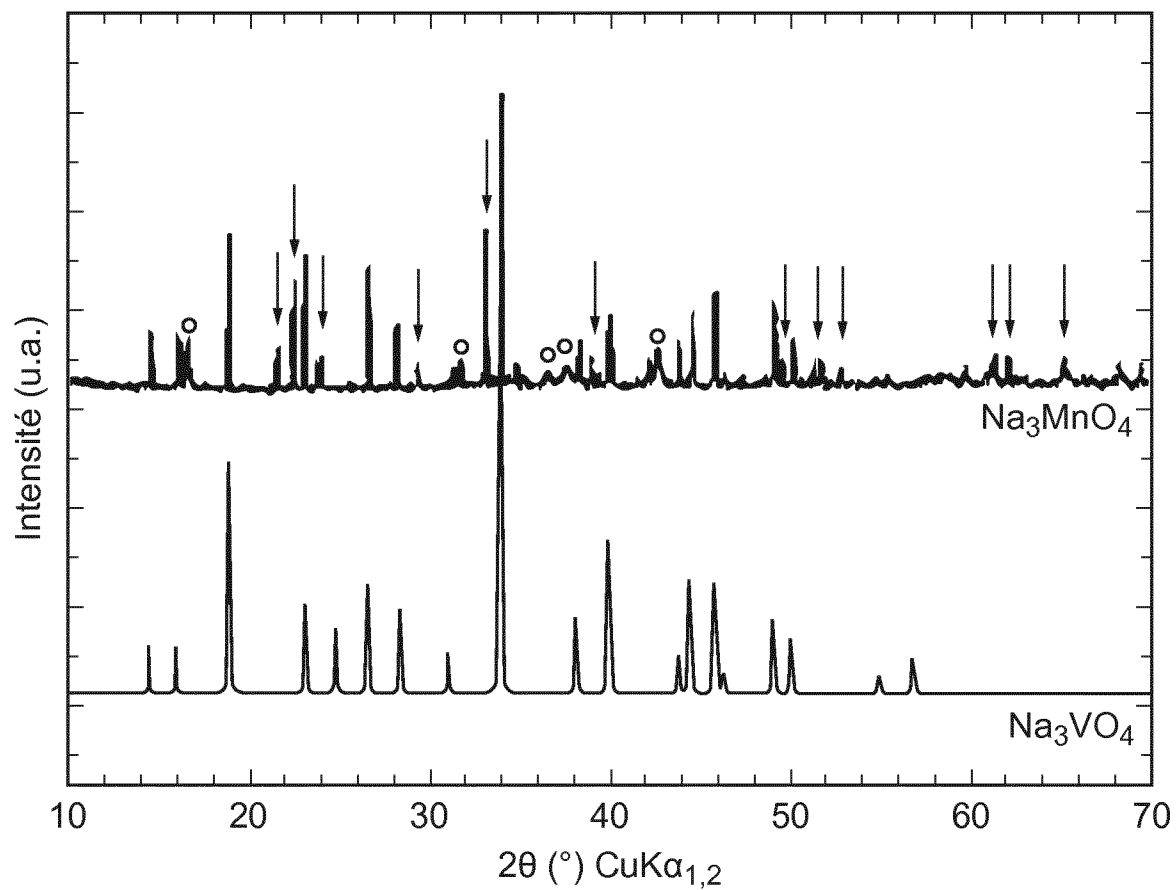


Figure 3

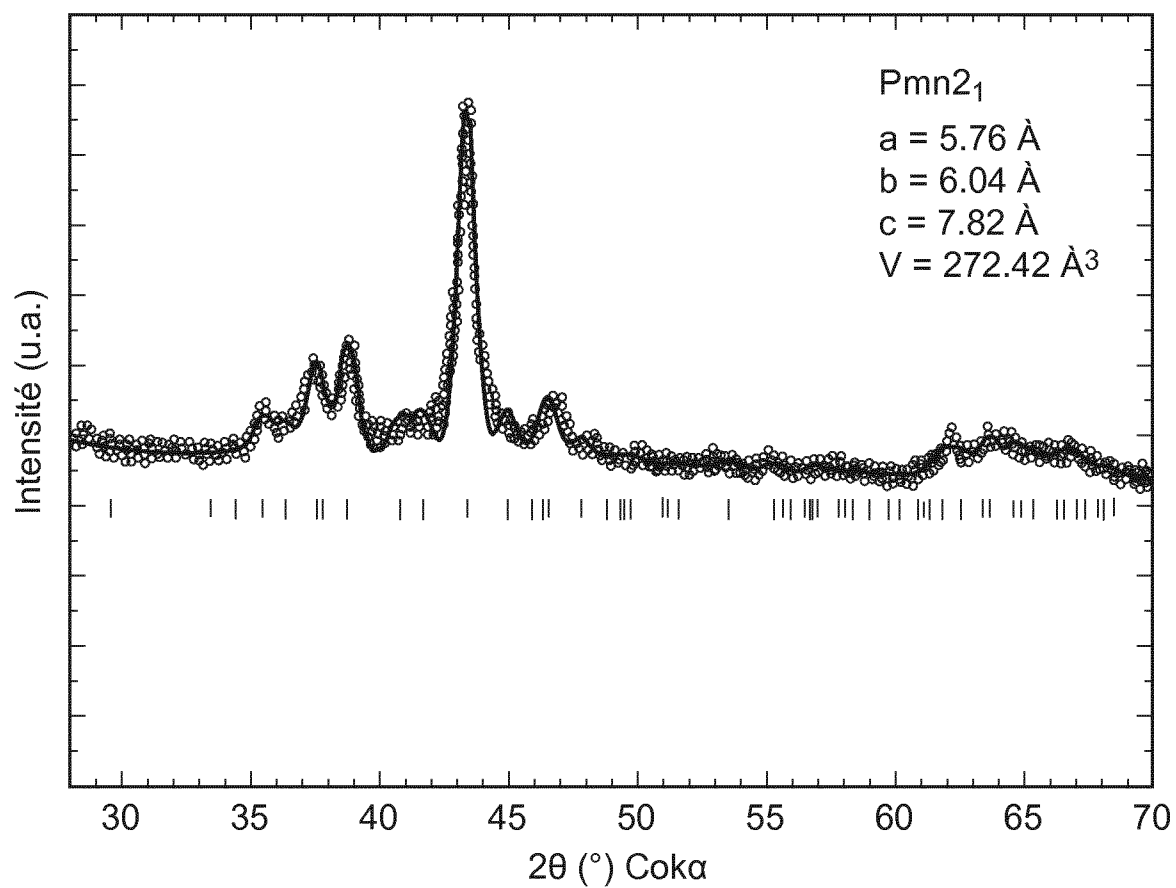


Figure 4

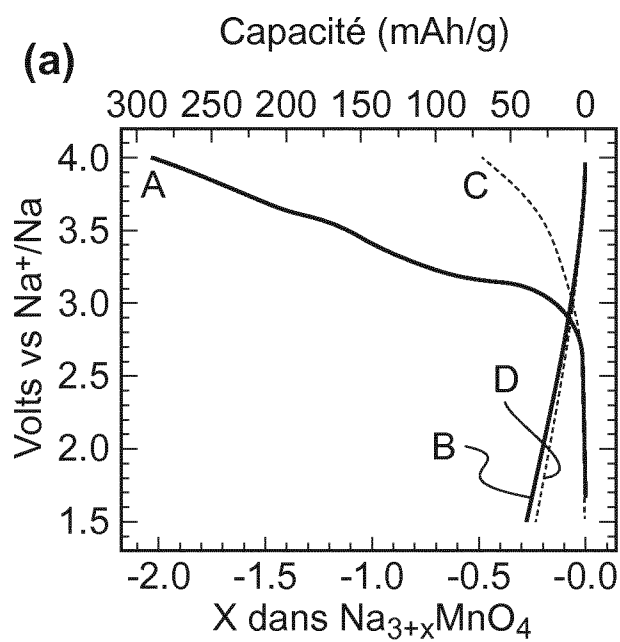


Figure 5a

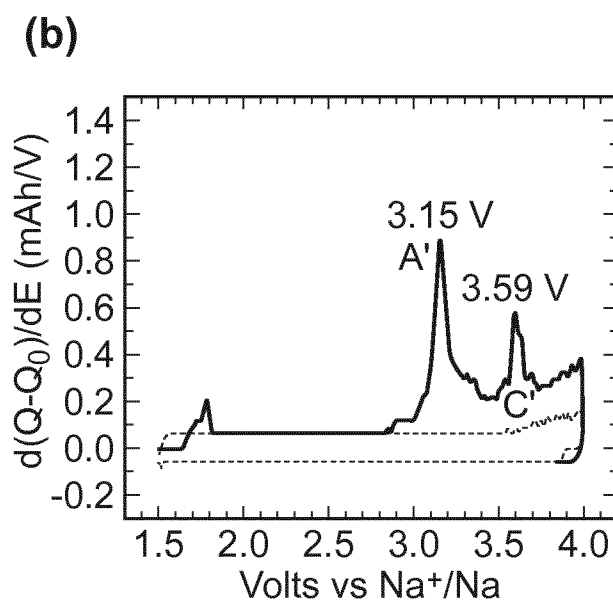


Figure 5b

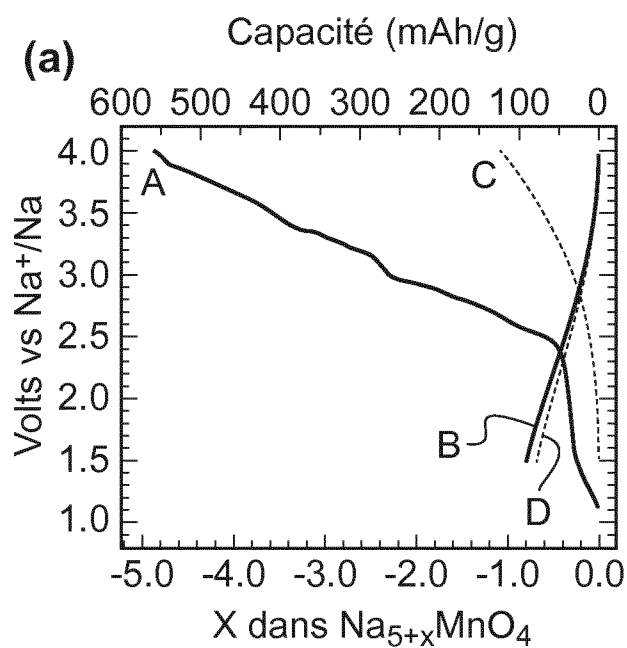


Figure 6a

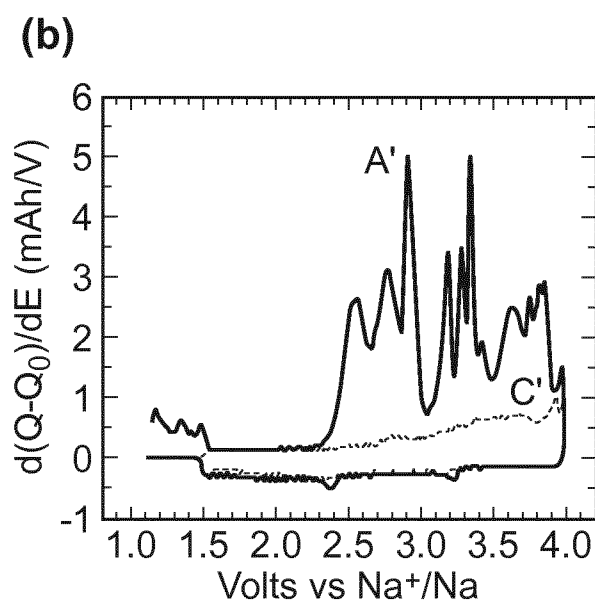


Figure 6b

5/5

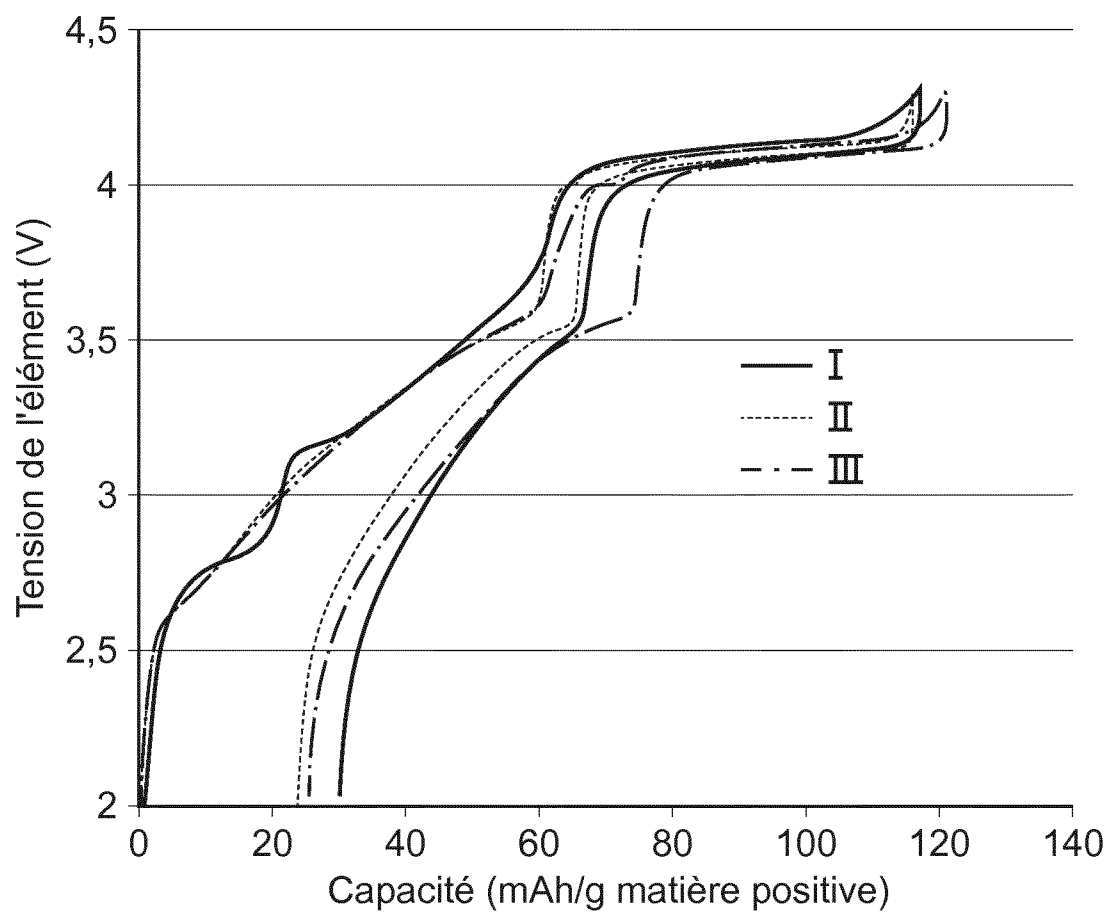


Figure 7

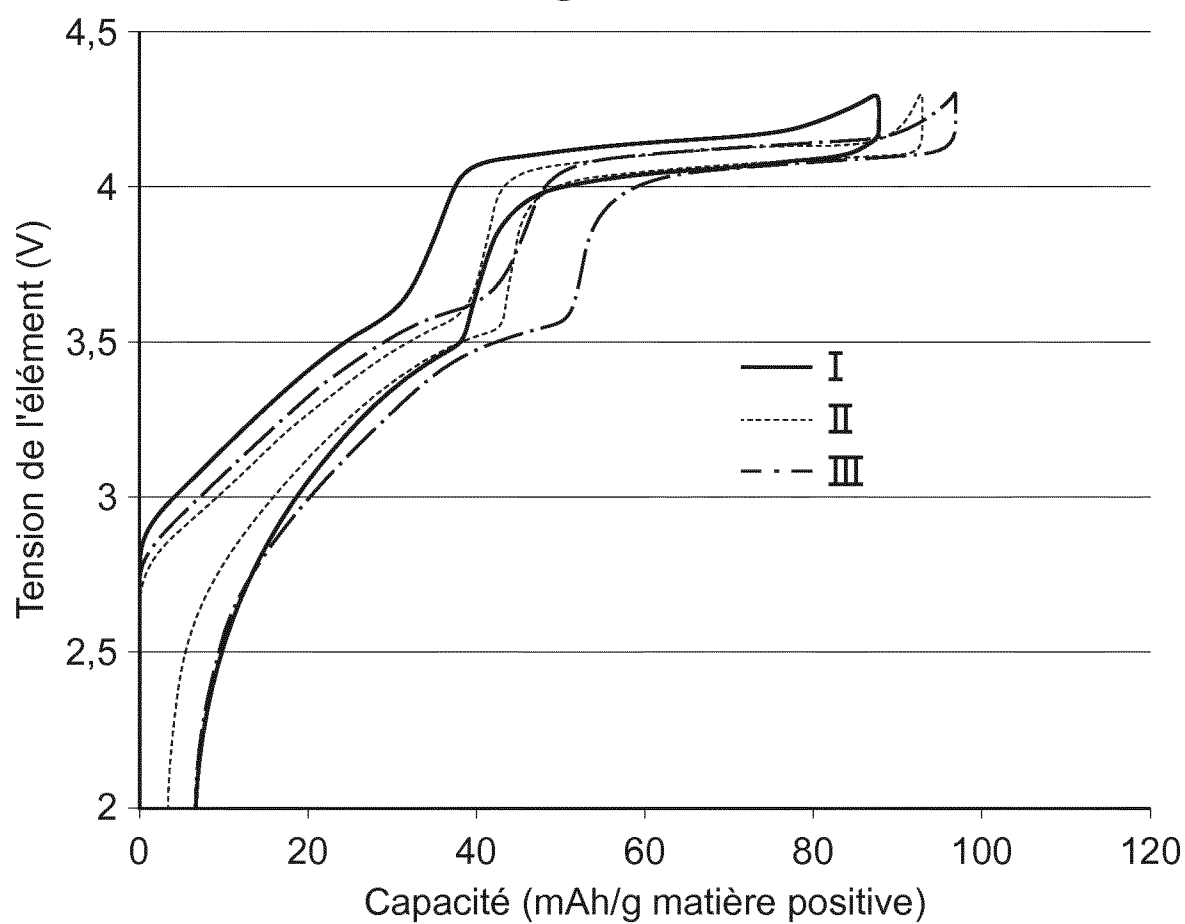


Figure 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/066686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/1391(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 10/054**(2010.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)i;
H01M 4/131(2010.01)i; **H01M 4/1315**(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/58**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010040311 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 18 February 2010 (2010-02-18) paragraphs [0001], [0008], [0009], [0011], [0013], [0017], [0031], [0032]	1-4,11,12
X	JP 2014164860 A (FDK CORP) 08 September 2014 (2014-09-08) paragraphs [0001], [0008], [0018], [0019], [0022], [0025]	1,2,4-6,11
A	US 2016064734 A1 (LI XIN [US] ET AL) 03 March 2016 (2016-03-03) paragraphs [0004] - [0007], [0040]	1-15
A	CN 106848453 A (SUNWODA ELECTRONICS CO LTD) 13 June 2017 (2017-06-13) the whole document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 September 2019

Date of mailing of the international search report

23 September 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
 p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
 Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Gregori, Giuliano

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/066686

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2010040311	A	18 February 2010	NONE			
JP	2014164860	A	08 September 2014	NONE			
US	2016064734	A1	03 March 2016	US	2016064734	A1	03 March 2016
				WO	2016033422	A1	03 March 2016
CN	106848453	A	13 June 2017	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/066686

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/1391 H01M4/36 H01M4/505 H01M10/054 H01M4/04 H01M4/131 H01M4/1315 H01M4/525 H01M4/58 ADD. H01M4/02		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 2010 040311 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 18 février 2010 (2010-02-18) alinéas [0001], [0008], [0009], [0011], [0013], [0017], [0031], [0032] -----	1-4, 11, 12
X	JP 2014 164860 A (FDK CORP) 8 septembre 2014 (2014-09-08) alinéas [0001], [0008], [0018], [0019], [0022], [0025] -----	1, 2, 4-6, 11
A	US 2016/064734 A1 (LI XIN [US] ET AL) 3 mars 2016 (2016-03-03) alinéas [0004] - [0007], [0040] -----	1-15
A	CN 106 848 453 A (SUNWODA ELECTRONICS CO LTD) 13 juin 2017 (2017-06-13) le document en entier -----	1-15
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 6 septembre 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/09/2019
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Gregori, Giuliano

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/066686

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2010040311 A	18-02-2010	AUCUN	
JP 2014164860 A	08-09-2014	AUCUN	
US 2016064734 A1	03-03-2016	US 2016064734 A1	03-03-2016
		WO 2016033422 A1	03-03-2016
CN 106848453 A	13-06-2017	AUCUN	