

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
20 avril 2017 (20.04.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2017/064189 A1**

- (51) Classification internationale des brevets :  
C01B 25/455 (2006.01) H01M 4/58 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2016/074597
- (22) Date de dépôt international :  
13 octobre 2016 (13.10.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1559709 13 octobre 2015 (13.10.2015) FR
- (71) Déposants : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 rue Leblanc Bâtiment Le Ponant D, 75015 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, 75016 Paris (FR). UNIVERSITE DE PICARDIE JULES VERNES [FR/FR]; Chemin du Til, 80025 Amiens (FR).
- (72) Inventeurs : HALL, Nikita; 40 bis rue de Mortillet, 38000 Grenoble (FR). BOULINEAU, Sylvain; 37 boulevard d'Alsace-Lorraine, 80000 Amiens (FR). CROGUENNEC, Laurence; 15 bis route d'Andron, 33650 Saint Selve (FR). LAUNOIS, Sébastien; 18 rue André Rivoire, 38100 Grenoble (FR). MASQUELIER, Christian; 21 rue du Com-mandant Jan, 80440 Boves (FR). SIMONIN, Loïc; 263 chemin du Rif, 38470 Vinay (FR).
- (74) Mandataire : CABINET NONY; 11 rue Saint-Georges, 75009 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, JP, KE, KG, 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.
- (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), eurasien (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))

(54) Title : METHOD FOR PREPARING A  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  PARTICULATE MATERIAL

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN MATERIAU PARTICULAIRE  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$

(57) Abstract : The present invention relates to a method for preparing a  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  material, including at least the steps consisting in: a) reducing the vanadium oxide,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , under a reducing atmosphere in the absence of elementary carbon and in the presence of at least one phosphate anion precursor in order to form vanadium phosphate,  $\text{VPO}_4$ ; and b) exposing, under an inert atmosphere, a mixture of the  $\text{VPO}_4$  material obtained in step a) with an effective amount of sodium fluoride,  $\text{NaF}$ , and at least one hydrocarbon- and oxygen-containing compound which is a source of elementary carbon, to temperature conditions that are favourable for calcining said mixture so as to form said  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  compound. The invention further relates to an electrode material, an electrode and a secondary sodium battery using a material according to the invention.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  comprenant au moins les étapes consistant à : a) réduire l'oxyde de vanadium,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , sous une atmosphère réductrice en l'absence de carbone élémentaire et en présence d'au moins un précurseur d'anions phosphate pour former du phosphate de vanadium,  $\text{VPO}_4$ , et b) exposer, sous atmosphère inerte, un mélange du matériau  $\text{VPO}_4$  obtenu en étape a) avec une quantité efficace de fluorure de sodium,  $\text{NaF}$ , et d'au moins un composé hydrocarboné et oxygéné, source en carbone élémentaire, à des conditions de température propices à la calcination dudit mélange pour former ledit composé  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ . Elle concerne encore un matériau d'électrode, une électrode et une batterie secondaire au sodium mettant en œuvre un matériau conforme à l'invention.

WO 2017/064189 A1

**PROCEDE DE PREPARATION D'UN MATERIAU PARTICULAIRE** **$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$** 

La présente invention se rapporte au domaine des batteries secondaires. Elle vise plus particulièrement à proposer un procédé de préparation d'un matériau actif pour électrodes secondaires et plus particulièrement pour des cathodes de batteries sodium-ion.

La demande en batteries lithium-ion s'est accrue ces dernières années au regard de leur application dans une grande variété de dispositifs électroniques comme les téléphones portables et véhicules électriques. Or, les composés à base de lithium sont relativement coûteux et les sources naturelles en lithium sont inégalement réparties sur la planète et peu accessibles car localisées dans un petit nombre de pays. Des alternatives à cet élément ont donc été recherchées. A cette fin, des batteries sodium-ion ont été développées. Le sodium est en effet très abondant et réparti de façon homogène, et est avantageusement non toxique et économiquement plus intéressant.

Toutefois, le potentiel redox du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$  est (-2,71 V vs.ESH) et donc supérieur à celui du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (-3,05V vs ESH), pour une masse molaire triple. Ces spécificités rendent difficile le choix d'un matériau hôte. Récemment, le matériau  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  a été proposé comme matériau cathodique pour les batteries sodium-ion. De même  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  s'est révélé être un matériau particulièrement intéressant au regard de ses performances électrochimiques.

Des procédés ont donc été développés pour préparer le matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ . Conventionnellement, il est procédé à la réduction de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en présence d'acide phosphorique ou d'un précurseur de ce dernier pour former du  $\text{VPO}_4$  ce dernier étant ensuite calciné sous atmosphère inerte en présence de  $\text{NaF}$  pour former  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

Concernant la première étape de réduction du  $\text{V}_2\text{O}_5$ , plusieurs alternatives sont actuellement disponibles. Toutefois, aucune d'entre elles n'est réellement extrapolable à la préparation de quantités significatives et donc appropriée à une mise en œuvre à l'échelle industrielle.

Ainsi, Barker *et al.* propose dans le brevet US 6 872 492 de réaliser la réduction de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en le mélangeant avec du  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et du noir de carbone. Ce procédé conventionnel utilise le carbone élémentaire à titre d'agent réducteur. Ce mode de réduction est encore dénommé réduction par carbothermie. La mise en œuvre de carbone

élémentaire à titre d'agent réducteur est intéressante à deux titres. Tout d'abord, le carbone élémentaire, qui est naturellement un bon conducteur, s'avère un réducteur efficace à l'égard de  $V_2O_5$ . Par ailleurs sa mise en œuvre en excès conduit à la formation d'un matériau composite présentant de meilleures propriétés conductrices. Toutefois le matériau ainsi obtenu se présente sous la forme d'agrégats de particules primaires dont la taille est de plusieurs micromètres.

Il est également à noter qu'une grande intimité entre les précurseurs permet une meilleure réactivité lors du traitement thermique ainsi qu'une optimisation du rôle réducteur du carbone. A ces fins, ce procédé antérieur requiert deux étapes de compression : la première réalisée préalablement à la première réaction de calcination conduisant à la formation de  $VPO_4$  permet de favoriser une réactivité entre les précurseurs et une réduction homogène par le carbone alors que la seconde, préalablement à la deuxième réaction de calcination conduisant à la formation de  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ , favorise la réactivité et minimise tout contact avec l'atmosphère qui risquerait d'être une source d'oxydation lors du recuit permettant la formation de  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  ou lors du refroidissement. Elle permet également d'éviter une croissance trop importante des particules primaires. Or ces étapes de compression sont précisément non souhaitables sur le plan industriel.

Par ailleurs et comme illustré en exemple 3 ci-après, la mise en œuvre d'une réduction par carbothermie sans étape de compression conduit à un matériau présentant des propriétés électrochimiques amoindries.

Une alternative à la réduction par carbothermie privilégie l'utilisation d'hydrogène à titre d'agent réducteur sous une forme diluée avec de l'argon. Ainsi, Chihara *et al.* (Réf. 1) considèrent une étape de réduction du  $V_2O_5$  sous atmosphère d'argon diluée à 5 % volume d'hydrogène en présence de  $NH_4H_2PO_4$ . Le matériau  $VPO_4$  ainsi formé est ensuite mélangé avec du NaF, et l'ensemble compacté puis calciné pour former le  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  attendu. Toutefois, une étape d'enrichissement en carbone de ce matériau  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  est ensuite nécessaire pour conférer à celui-ci des propriétés conductrices avantageuses. Cette variante de réalisation ne s'avère donc également pas propice à une mise en œuvre à l'échelle industrielle.

En conséquence, il demeure le besoin d'un procédé de préparation de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  propice à une mise en œuvre à l'échelle industrielle et donc convenant à la fabrication de ce matériau à une échelle de production au moins égale à 100 g.

Il demeure également un besoin d'un procédé ne requérant pas d'étape de compression pour densifier les produits intermédiaires.

Il demeure également un besoin d'un procédé permettant d'accéder à un matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  doté de performances électrochimiques avantageuses voire améliorées.

La présente invention a précisément pour objet de répondre à ces besoins.

Ainsi la présente invention concerne selon l'un de ses aspects, un procédé de préparation d'un matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  comprenant au moins les étapes consistant à

a) réduire l'oxyde de vanadium,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , sous une atmosphère réductrice en l'absence de carbone élémentaire et en présence d'au moins un précurseur d'anions phosphate pour former du phosphate de vanadium,  $\text{VPO}_4$  et

b) exposer, sous atmosphère inerte, un mélange du matériau  $\text{VPO}_4$  obtenu en étape a) avec une quantité efficace de fluorure de sodium,  $\text{NaF}$ , et d'au moins un composé hydrocarboné et oxygéné, source en carbone élémentaire, à des conditions de température propices à la calcination dudit mélange pour former ledit composé  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

Selon le procédé de l'invention, le matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  est obtenu à l'état pulvérulent. Plus précisément, le matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  se présente sous la forme de particules primaires de dimension moyenne inférieure à 2  $\mu\text{m}$  et qui sont constitutives d'agrégats.

De manière avantageuse, la dimension moyenne des agrégats est inférieure à 25 micromètres, de préférence inférieure à 10 micromètres, et en particulier comprise entre 3 et 10 micromètres, tandis que la dimension moyenne des particules primaires formant lesdits agrégats est comprise entre 200 nm et 2000 nm, de préférence entre 200 et 600 nm.

De manière inattendue, les inventeurs ont notamment constaté que la réalisation de l'étape de calcination de  $\text{VPO}_4$  en présence de  $\text{NaF}$  et d'un précurseur organique de carbone élémentaire permet précisément de donner satisfaction à l'ensemble des attentes précitées.

Plus particulièrement, le matériau selon l'invention cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace  $Aman$  avec les paramètres de maille suivants :

- a est compris entre 9,028 et 9,030, de préférence sensiblement égal à 9,029,
- b est compris entre 9,044 et 9,046, de préférence sensiblement égal à 9,045,
- c est supérieur ou égal à 10,749 et de préférence sensiblement égal à 10,751.

Tout d'abord, l'utilisation d'un tel précurseur organique permet de considérer une réduction du  $V_2O_5$  sous une atmosphère réductrice et en l'absence de carbone élémentaire.

Le procédé selon l'invention permet de s'affranchir des opérations de compression mécanique classiquement requises et s'avère efficace pour produire des quantités de  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  allant au-delà de 100 g par lot de production ce qui le rend propice à une mise en œuvre à l'échelle industrielle.

Le matériau  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  obtenu selon l'invention possède avantageusement une taille particulière significativement réduite comparativement à un matériau obtenu à l'issue d'un procédé requérant une réduction par carbothermie à l'échelle de 100 g et plus. Cette taille réduite est particulièrement intéressante pour la diffusion des ions dans le matériau lors de son usage à titre de matériau actif d'électrode.

Le matériau  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  obtenu selon l'invention possède avantageusement une surface spécifique BET au moins égale à  $1m^2/g$  et de préférence variant de  $3m^2/g$  à  $20m^2/g$ .

Par ailleurs, les particules primaires constitutives des agrégats composant le matériau  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  possèdent un enrobage en carbone élémentaire qui permet d'accroître significativement les propriétés conductrices de celui-ci.

Enfin, l'atmosphère réductrice lors de la première étape permet d'accroître la réduction du  $V^{5+}$  en  $V^{3+}$  et la présence d'un précurseur de carbone élémentaire lors de la deuxième étape permet de limiter au maximum l'oxydation des ions  $V^{3+}$  en  $V^{4+}$  et de limiter la croissance des particules primaires ainsi d'accroître les performances électrochimiques du matériau.

De manière inattendue, le procédé selon l'invention permet donc d'accéder à un matériau  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  de haute teneur en ions  $V^{3+}$  ou encore de faible teneur en  $V^{4+}$ . Les performances électrochimiques du matériau obtenu selon l'invention, en lien avec cette

teneur accrue en ions  $V^{3+}$  et en lien avec la faible teneur en  $V^{4+}$  sont en particulier vérifiées en exemple 3.

Ainsi, selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un matériau  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  formé de particules primaires dont la taille moyenne est inférieure à 2  $\mu m$ ,  
5 notamment comprise entre 200 nm et 2000 nm, de préférence inférieure à 1  $\mu m$ , et encore plus particulièrement comprise entre 200 et 600 nm, et revêtues en surface de carbone conducteur.

Le matériau  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  selon l'invention présente plus particulièrement une maille orthorombique de groupe d'espace  $Aman$  avec les paramètres de maille  
10 suivants :

- a est compris entre 9,028 et 9,030, de préférence sensiblement égal à 9,029,
- b est compris entre 9,044 et 9,046, de préférence sensiblement égal à 9,045,
- c est supérieur ou égal à 10,749 et de préférence sensiblement égal à 10,751.

Le carbone conducteur est présent à raison de 0,5 à 5 % en poids et de  
15 préférence de 1 à 3 % en poids du poids total du matériau.

Les particules primaires sont présentes au sein du matériau sous forme d'agrégats.

De tels composés s'avèrent particulièrement avantageux comme matériaux actifs d'électrodes pour des batteries secondaires en particulier au sodium ou sodium-ion.

Ainsi, l'invention concerne également, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'un composé selon l'invention comme matériau d'électrode, en particulier  
20 matériau d'électrode positive pour batterie sodium ou sodium-ion. Elle porte également sur un tel matériau d'électrode et sur l'électrode ainsi formée. L'invention a enfin pour objet une batterie au sodium ou sodium-ion comprenant un matériau d'électrode tel que  
25 précédemment défini.

L'électrode comprend un matériau  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  obtenu selon l'invention, un polymère ou liant et éventuellement un composé conducteur additionnel tel un composé carboné.

La mise en œuvre des composés selon l'invention comme matériau d'électrode  
30 s'avère avantageuse à plusieurs titres.

Tout d'abord, les électrodes formées selon l'invention présentent une bonne flexibilité et légèreté, propriétés particulièrement recherchées pour la réalisation d'accumulateurs.

Elles présentent une très bonne stabilité chimique, thermique et électrochimique.

D'autres caractéristiques, variantes et avantages des composés selon l'invention, de leur préparation et de leur mise en œuvre ressortiront mieux à la lecture de la description, des exemples et figures qui vont suivre, donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

#### PROCEDE DE PREPARATION SELON L'INVENTION

##### a) Réduction de l'oxyde de vanadium

Comme énoncé précédemment, la première étape du procédé requiert la réduction du matériau  $V_2O_5$  sous une atmosphère réductrice.

Au sens de l'invention, l'atmosphère réductrice qualifie un gaz ou mélange gazeux aptes à procurer un effet réducteur à l'égard d'une réaction réalisée sous cette atmosphère.

Cette réduction est réalisée selon l'invention en l'absence de carbone élémentaire.

A ce titre, l'étape de réduction considérée selon l'invention est différente d'une réduction par carbothermie.

Elle ne met donc pas en œuvre à titre d'agent réducteur, dans les conditions expérimentales propices à la réduction de l'oxyde de vanadium, du carbone élémentaire à l'image notamment du noir de carbone.

De manière préférée, le procédé selon l'invention met en œuvre, à titre d'agent réducteur, du dihydrogène.

Ainsi, l'atmosphère réductrice considérée selon l'invention est avantageusement formée en tout ou partie d'hydrogène. Il peut ainsi s'agir de dihydrogène pur ou de dihydrogène dilué avec un ou plusieurs autres gaz inertes tel que par exemple l'argon ou l'azote.

Par exemple, il peut s'agir d'un mélange d'argon et de dihydrogène dans la proportion 98 % : 2 % en volume respectivement.

En ce qui concerne le précurseur anion phosphate, il s'agit d'un composé apte à générer des anions phosphate dans les conditions expérimentales de la réduction. D'une manière générale, il s'agit de sels ou composés associant à un ou plusieurs anions phosphate, un ou plusieurs cations tel qu'un métal alcalin, alcalinoterreux ou de transition ou encore un complexe cationique comme par exemple l'ion ammonium ou un ammonium quaternaire.

Au sens de l'invention, le composé source en anions phosphate peut notamment être choisi parmi  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ . Préférentiellement, il s'agit de  $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ .

En ce qui concerne la quantité en composé source en anions phosphate elle est bien entendu ajustée pour obtenir le dérivé  $\text{VPO}_4$  attendu.

Les produits de départ, à savoir le  $\text{V}_2\text{O}_5$  et le précurseur en anions phosphate sont mélangés et exposés à l'atmosphère réductrice retenue, de préférence de l'argon dilué à 2 % avec du dihydrogène, et l'ensemble chauffé jusqu'à une température propice à la réalisation de la réduction recherchée, généralement aux environs de 800 °C.

L'ajustement des paramètres expérimentaux, tels que vitesse de montée en température et durée de réaction relèvent clairement des compétences de l'homme de l'art.

Comme illustré en exemple 1 ci-après, le mélange en produits de départ peut être chauffé avec un flux de température de 10 °C/minute jusqu'à 800 °C et maintenu à cette température pendant 3 heures.

b) Transformation du phosphate de vanadium en  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

Le phosphate de vanadium obtenu à l'issue de l'étape de réduction est avantageusement consécutivement traité pour former le produit attendu.

Comme énoncé précédemment, le phosphate de vanadium obtenu selon l'invention ne requiert pas d'être compacté ou encore compressé pour accroître la densité de la poudre, préalablement à sa transformation en  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

Le procédé selon l'invention est ainsi avantageusement dénué d'étapes de compression mécanique, notamment d'une étape de compression mécanique entre son étape de réduction de l'oxyde de vanadium en phosphate de vanadium et l'étape de transformation de celui-ci en composé attendu.



L'étape de transformation du phosphate de vanadium met en œuvre du fluorure de sodium comme source à la fois en ions sodium et en ion fluorure et au moins un composé hydrocarboné et oxygéné apte à générer du carbone élémentaire.

En ce qui concerne ce composé hydrocarboné et oxygéné, il peut notamment s'agir d'un sucre tel que par exemple le glucose, le saccharose et le fructose ou d'un carbohydate tel que par exemple l'amidon ou un dérivé cellulosique.

Plus préférentiellement il s'agit d'un dérivé cellulosique et encore plus particulièrement de cellulose microcristalline.

Comme détaillé ci-dessus, la décomposition de ce composé hydrocarboné lors de la réaction du phosphate de vanadium  $\text{VPO}_4$  avec  $\text{NaF}$  pour former  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  est dédiée d'une part à incorporer du carbone dans  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  et d'autre part à procurer une protection accrue aux ions vanadium  $\text{V}^{3+}$  contre un phénomène d'oxydation en  $\text{V}^{4+}$  durant le traitement thermique.

La présence de carbone au sein et en surface des agrégats constitutifs du matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  permet d'augmenter ses performances conductrices.

Avantageusement, le carbone élémentaire figure au moins sous la forme d'un enrobage sur tout ou partie de la surface externe des particules primaires constitutives des agrégats formant le matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

La quantité et nature chimique du précurseur de carbone sont ajustées pour procurer cet enrobage dans les conditions expérimentales retenues pour la transformation du phosphate de vanadium. Cet ajustement relève clairement des compétences de l'homme de l'art.

Par exemple, dans le cas où ce dérivé est de la cellulose, celle-ci peut être mise en œuvre dans les proportions adéquates pour obtenir un enrobage de carbone représentant 0,5 à 5 % en poids, du poids total du matériau.

D'une manière générale, l'ensemble des matières premières dont le fluorure de sodium,  $\text{NaF}$ , sont mélangées et le mélange ainsi formé, chauffé sous atmosphère inerte dans des conditions de température et de durée de chauffage adaptées à la formation du matériau particulière attendu  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  par calcination.

L'ajustement des paramètres opératoires, tels que par exemple température, vitesse de montée en température et temps de maintien en température relève clairement des compétences de l'homme de l'art.

A titre illustratif, la calcination recherchée peut être effectuée en chauffant, par exemple environ 1 heure, le mélange à 800 °C sous atmosphère inerte.

Le refroidissement du matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  peut être rapide, et avantageusement est réalisé de manière immédiate par simple sortie du produit formé hors  
5 du four à 800 °C.

A l'issue du procédé selon l'invention, le matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  est purifié. Cette étape de purification comprend généralement une opération de lavage à l'eau et une étape de séchage consécutive.

Ce matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  est approprié à une utilisation en tant que matériau  
10 conducteur pour former des électrodes.

#### MATERIAU $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ SELON L'INVENTION

Ce matériau selon l'invention est encore identifié sous la forme abrégée NVPF-H dans la suite de la description.

15 Comme évoqué ci-dessus, la présente invention vise également un matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  formé de particules primaires de dimension moyenne est inférieure à 2  $\mu\text{m}$  et revêtues en surface de carbone conducteur. Les particules primaires forment des agrégats, en particulier de taille moyenne inférieure à 25 micromètres, de préférence inférieure à 10 micromètres, et en particulier comprise entre 3 et 10 micromètres.

20 La taille particulaire moyenne peut être mesurée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Le matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  possède une surface spécifique BET au moins égale à 1  $\text{m}^2/\text{g}$  et de préférence variant de 3  $\text{m}^2/\text{g}$  à 20  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Cette surface peut notamment être mesurée grâce à l'adsorption d'azote selon  
25 la technique BET (Brunauer, Emmett et Teller).

Avantageusement, le matériau de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  selon l'invention possède de 0,5 à 5 % en poids et de préférence de 1 à 3 % en poids de carbone conducteur par rapport à son poids total.

Comme énoncé ci-dessus, ce carbone contribue aux performances conductrices  
30 du matériau grâce à sa conductivité naturelle.

Le matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  selon l'invention possède en outre une pureté accrue au regard de sa haute teneur en ions  $\text{V}^{3+}$  ou encore sa faible teneur en  $\text{V}^{4+}$ . Ce gain

de pureté est notamment vérifié en exemple 3 à travers les performances électrochimiques du matériau obtenu selon l'invention.

Comme précisé dans la publication Paula Serras *et al.* (Réf. 2), la présence de cations  $V^{3+}$  et  $V^{4+}$  dans un matériau  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  est conventionnellement illustrée à l'aide de la formule chimique suivante  $Na_3V_2O_x(PO_4)_2F_{3-x}$  avec x variant de zéro à 2.

Lorsque x est égal à zéro cette formule est  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  et l'élément Vanadium y est présent sous la forme  $V^{3+}$ .

Lorsque x est égal à 2 cette formule est  $Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$  et l'élément Vanadium y est présent sous la forme  $V^{4+}$ .

Dans la mesure où le vanadium est majoritairement présent sous la forme  $V^{3+}$  dans ce type de matériau, il est conventionnellement fait usage de la formule  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  pour le représenter.

Selon l'invention, le matériau  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  présente avantageusement une maille orthorhombique de groupe d'espace Amam avec les paramètres de maille suivants :

- a est compris entre 9,028 et 9,030, de préférence sensiblement égal à 9,029
- b est compris entre 9,044 et 9,046, de préférence sensiblement égal à 9,045
- c est supérieur ou égal à 10,749 et de préférence sensiblement égal à 10,751

Dans le cadre de la présente invention, cette proportion en cation  $V^{4+}$  est significativement réduite par rapport aux mêmes matériaux existants. Ainsi un matériau selon l'invention possède avantageusement une teneur en cation  $V^{4+}$  au plus égale à 1 % en poids. Cette faible proportion peut notamment être représentée par un rapport molaire  $V^{4+}/V^{3+}$  inférieur à 5 % et préférentiellement inférieur à 1 %.

### **Matériau actif d'électrode**

Comme précisé précédemment, le matériau  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  selon l'invention est particulièrement avantageux comme matériau actif d'électrode.

Ainsi, selon un autre de ses aspects, l'invention concerne également un matériau actif d'électrode comprenant au moins un matériau  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  conforme à l'invention.

Ce matériau peut être utilisé conjointement à un ou plusieurs composés additionnels classiquement mis en œuvre, comme par exemple un liant ou un additif conducteur.

Le ou lesdits additifs conducteurs électroniques peuvent être choisis parmi des  
5 fibres de carbone, du noir de carbone, des nanotubes de carbone, du graphène et leurs analogues

Le ou les liants peuvent être avantageusement choisi(s) parmi des liants fluorés, en particulier parmi le polytétrafluoroéthylène, le polyfluorure de vinylidène, les polymères dérivés de carboxyméthylcellulose, les polysaccharides et les latex notamment  
10 de type caoutchouc styrène-butadiène.

L'électrode ainsi préparée est déposée sur un collecteur de courant conducteur électronique. Ce collecteur peut être de l'aluminium.

De préférence, le matériau d'électrode représente de 10 % à 95 % en poids du poids total de l'électrode, en particulier plus de 40 % en poids, et plus particulièrement de  
15 40 % à 80 % en poids, par rapport au poids total de ladite électrode.

Une électrode selon l'invention peut être utilisée comme électrode positive, d'un générateur au lithium ou sodium.

Avantageusement, elle est privilégiée pour une utilisation comme électrode positive pour une batterie secondaire au sodium ou sodium-ion.  
20

Comme évoqué précédemment, la présente invention se rapporte également à une batterie secondaire au sodium comprenant une électrode selon l'invention.

Une batterie secondaire au sodium selon l'invention peut plus particulièrement comprendre une électrode positive selon l'invention et une électrode négative constituée  
25 par exemple de carbone désordonné préparée selon le même type de procédé que l'électrode positive. Celle-ci, contrairement à une batterie secondaire au lithium, peut être déposée sur un collecteur en aluminium compte tenu du fait que les ions sodium ne réagissent pas avec l'aluminium pour former un alliage, au contraire des ions lithium.

Le matériau de l'électrode négative peut être plus particulièrement un carbone désordonné de surface spécifique faible ( $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) dont la granulométrie est de l'ordre du micromètre à la dizaine de micromètres. Il peut être choisi parmi les carbones durs (carbone non graphitisable) ou les carbones tendres (carbone graphitisable).  
30

Dans le texte, les expressions « compris entre ... et ... » et « allant de ... à ... » et « variant de ... à ... » sont équivalentes et entendent signifier que les bornes sont incluses, sauf mention contraire.

5               Sauf indication contraire, l'expression « comportant/comprenant un(e) » doit être comprise comme « comportant/comprenant au moins un(e) ».

L'invention va maintenant être décrite au moyen des figures et exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

## 10               FIGURES

Figure 1 : Caractérisation par diffraction des Rayons X de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  synthétisé en exemple 1 à partir de  $\text{VPO}_4$  (réduction par  $\text{H}_2$ ).

Figure 2 : Photo MEB du matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (NVPF-HC) conforme à l'invention obtenu selon l'exemple 1 par la voie Ar/ $\text{H}_2$ /cellulose.

15               Figure 3 : Photo MEB du matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (NVPF-CB) non conforme à l'invention préparé par réduction carbothermique selon l'exemple 2.

Figure 4 : Performance électrochimique des matériaux NVPF-CB de l'exemple 2 (trait en gris foncé) et NVPF-HC de l'exemple 1 (trait en gris clair).

## 20               REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Réf. 1 : Kuniko Chihara *et al.*, Journal of Power Sources 227 (2013) 80-85

Réf. 2 : Paula Serras *et al.*, J. Mater. Chem., 2012, 22, 22301

## MATERIEL ET METHODES

25               Les spectres RPE sont réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker EMX équipé d'une cavité ER-4192-ST et ER-4131 VT à 100 k.

La caractérisation MEB est réalisée à l'aide d'un microscope à balayage de type LEO 1530 de marque ZEISS.

Les caractérisations RX sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre PANalytical  
30   Empyrean possédant une cathode en cuivre.

### **EXEMPLE 1**

VPO<sub>4</sub> est obtenu au préalable en réalisant un prémélange des précurseurs V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (110 g) et NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (140 g) dans un broyeur. Le mélange ainsi obtenu est ensuite chauffé dans un four à une vitesse de chauffe de 10 °C/minute jusqu'à 800 °C et maintenu à cette température pendant 3 heures sous une atmosphère d'argon enrichie à 2 % H<sub>2</sub>. La poudre grise ainsi obtenue a été caractérisée par diffraction des rayons X.

Le matériau Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (>100g) a ensuite été préparé à partir d'un mélange du VPO<sub>4</sub> (160 g) tel que préparé ci-dessus, avec du NaF (70 g) dans les conditions stœchiométriques (2:3) et de cellulose (23 g). Ce mélange a été calciné sous atmosphère d'argon à 800 °C pendant 1 heure. A l'issue de cette étape de calcination le matériau obtenu est retiré du four à 800 °C pour le refroidir rapidement. Le matériau Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (NVPF-HC) est ensuite lavé à l'eau et séché à 80 °C pendant 24 heures.

La figure 1 ci-après rend compte de la caractérisation par diffraction de rayons X de ce produit, indexé dans une maille orthorhombique (groupe d'espace Amam) de paramètres a = 9,02940(2) Å, b = 9,04483(2) Å et c = 10,75145(2) Å.

La figure 2 rend compte de la caractérisation par MEB de ce matériau conforme à l'invention.

### **EXEMPLE 2 COMPARATIF**

Un matériau Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> a également été préparé selon le protocole décrit en exemple 1 mais en privilégiant une réduction carbothermique. Il est encore appelé ci-après NVPF-CB.

La différence essentielle par rapport au protocole de l'exemple 1 consiste en l'utilisation de noir de carbone (TIMCAL super C65, 18 g) qui conduit à la formation d'un de carbone en surface particulaire du produit ainsi formé. Contrairement à l'invention, le carbone en surface des particules primaires se présente sous la forme d'un dépôt hétérogène et peu dense.

La figure 3 rend compte de la caractérisation par MEB de ce matériau.

**EXEMPLE 3 : CARACTERISATION DE  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  SELON L'INVENTION (NVPF-H) VERSUS  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  SELON L'EXEMPLE 2 (NVPF-CB).**

La caractérisation de ces deux matériaux révèle un certain nombre de différences structurales et morphologiques dont les plus significatives sont décelables par spectroscopie RPE, DRX et MEB.

La comparaison des figures 2 et 3 permet de mettre en exergue ces différences.

Ainsi, l'analyse MEB révèle une nette différence en termes de taille des particules primaires et du revêtement de surface carboné de ces particules.

Les particules primaires du matériau synthétisé en utilisant du noir de carbone (NVPF-CB), possèdent une taille moyenne supérieure à 2  $\mu\text{m}$ , tandis qu'elles sont inférieures à 2 micromètres, préférentiellement inférieure à 1 micromètre, de préférence encore comprise entre 200 et 600 nm pour les particules du matériau selon l'invention (NVPF-H).

La présence d'un enrobage carboné est également notée.

Il est également observé par analyse granulométrique au laser (Appareil de mesure : MALVERN MASTERSIZER S modèle MSS) que les agglomérats du matériau NVPF-CB possèdent un diamètre volumique moyen  $d(v0.5)$  nettement supérieur à 25  $\mu\text{m}$ . En revanche, le diamètre volumique moyen  $d(v0.5)$  des agglomérats du matériau selon l'invention est inférieur à 10  $\mu\text{m}$ .

Une différence significative entre les deux matériaux est également observée par comparaison de leurs spectres RPE respectifs.

Le matériau NVPF-H révèle avantageusement une teneur  $\text{V}^{3+}$  nettement plus élevée, et en particulier supérieure ou égale à 99 %.

Comme détaillé dans la description, une teneur en  $\text{V}^{4+}$  est attribuée à l'espèce oxydée de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  qui est  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{Ox}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ .

Cette espèce oxydée a été caractérisée par Seras *et. al.* (ref. 2). L'incorporation d'un matériau source en carbone lors de la seconde étape de synthèse, et qui conduit à la formation d'un enrobage carboné des particules primaires protège manifestement efficacement le  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  du phénomène d'oxydation en  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{Ox}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ .

Il est noté que le matériau NVPF-CB possède en revanche une teneur en  $V^{4+}$  de l'ordre de 1 à 5 %.

Ces résultats révèlent donc bien l'intérêt du procédé selon l'invention qui permet de s'affranchir des étapes de compression non envisageable à l'échelle d'une  
5 production industrielle, tout en garantissant l'obtention d'un matériau NVPF-H de teneur en  $V^{4+}$  peu élevée car au plus égale à 10 %.

Les performances électrochimiques des deux matériaux ont également été testées en mode galvanostatique à une densité de courant constante de 12,8 mA/g entre les borne de tensions 2V et 4,3V. La figure 4 rend compte de ces mesures.

10 La capacité spécifique ainsi que l'irréversibilité au premier cycle de chaque matériau ont été déterminés dans une pile bouton en utilisant une électrode de carbone dur à titre d'anode.

Il ressort que les matériaux NVPF-CB et NVPF-H ont respectivement une capacité spécifique initiale de 122 mAh/g et 128 mAh/g et une irréversibilité de 30 % et  
15 23 %.



## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  comprenant au moins les étapes consistant à :

5 a) réduire l'oxyde de vanadium,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , sous une atmosphère réductrice en l'absence de carbone élémentaire et en présence d'au moins un précurseur d'anions phosphate pour former du phosphate de vanadium,  $\text{VPO}_4$ , et

b) exposer, sous atmosphère inerte, un mélange du matériau  $\text{VPO}_4$  obtenu en étape a) avec une quantité efficace de fluorure de sodium,  $\text{NaF}$ , et d'au moins un composé hydrocarboné et oxygéné, source en carbone élémentaire, à des conditions de température propices à la calcination dudit mélange pour former ledit composé  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

2. Procédé selon la revendication précédente dans lequel l'atmosphère réductrice met en œuvre à titre d'agent réducteur du dihydrogène.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le précurseur d'anion phosphate est choisi parmi  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$  et de préférence est le  $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ .

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) est réalisée sous atmosphère d'argon dilué à 2 % avec du dihydrogène, et à une température d'environ de 800 °C.

20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé hydrocarboné et oxygéné de l'étape b) est choisi parmi les sucres et les carbohydrates et en particulier est un dérivé cellulosique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la calcination de l'étape b) est réalisée à 800 °C sous atmosphère inerte.

25 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est dénué d'une étape de compression mécanique entre son étape a) et son étape b).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  se présente sous la forme de particules primaires de dimension moyenne inférieure à 2  $\mu\text{m}$  et qui sont constitutives d'agrégats.

30 9. Matériau  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  formé de particules primaires de dimension moyenne inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , notamment comprise entre 200 nm et 2000 nm, de préférence

inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , et encore plus particulièrement comprise entre 200 et 600 nm et revêtues en surface de carbone conducteur,

ledit matériau présentant une maille orthorombique de groupe d'espace Aman avec les paramètres de maille suivants :

- 5                   - a est compris entre 9,028 et 9,030, de préférence sensiblement égal à 9,029,  
                  - b est compris entre 9,044 et 9,046, de préférence sensiblement égal à 9,045,  
                  - c est supérieur ou égal à 10,749 et de préférence sensiblement égal à 10,751.

10               10.       Matériau selon la revendication précédente, possédant de 0,5 à 5% en poids et de préférence de 1 à 3 % en poids de carbone conducteur par rapport à son poids total.

                  11.       Matériau selon l'une des revendications 9 ou 10, dans lequel les particules sont sous la forme d'agrégats, en particulier de taille moyenne inférieure à 25  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , et en particulier comprise entre 3 et 10  $\mu\text{m}$ .

15               12.       Matériau selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, possédant une surface spécifique BET au moins égale à 1  $\text{m}^2/\text{g}$  et de préférence variant de 3  $\text{m}^2/\text{g}$  à 20  $\text{m}^2/\text{g}$ .

                  13.       Matériau selon l'une quelconque des revendications 9 ou 12, possédant une teneur en cation  $\text{V}^{4+}$  au plus égale à 1 % en poids.

20               14.       Matériau selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 obtenu selon le procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

                  15.       Utilisation d'un matériau tel que défini selon l'une quelconque des revendications 9 à 14 comme matériau actif d'électrode.

                  16.       Matériau actif d'électrode comprenant au moins un matériau tel que défini selon l'une quelconque des revendications 9 à 14.

25               17.       Electrode formée en tout ou partie d'un matériau tel que défini en revendications 9 à 14.

                  18.       Electrode selon la revendication précédente comprenant en outre un polymère ou liant et éventuellement un composé conducteur additionnel tel un composé carboné.

30               19.       Batterie secondaire au sodium ou sodium-ion comprenant une électrode selon la revendication 17 ou 18.

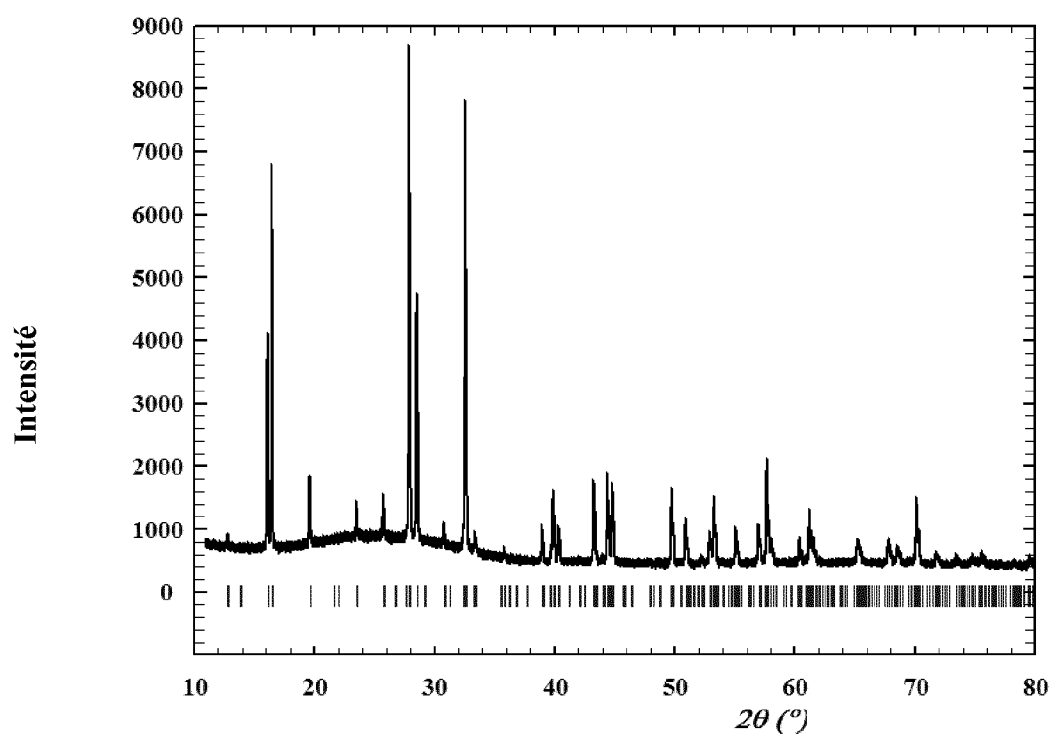


Figure 1

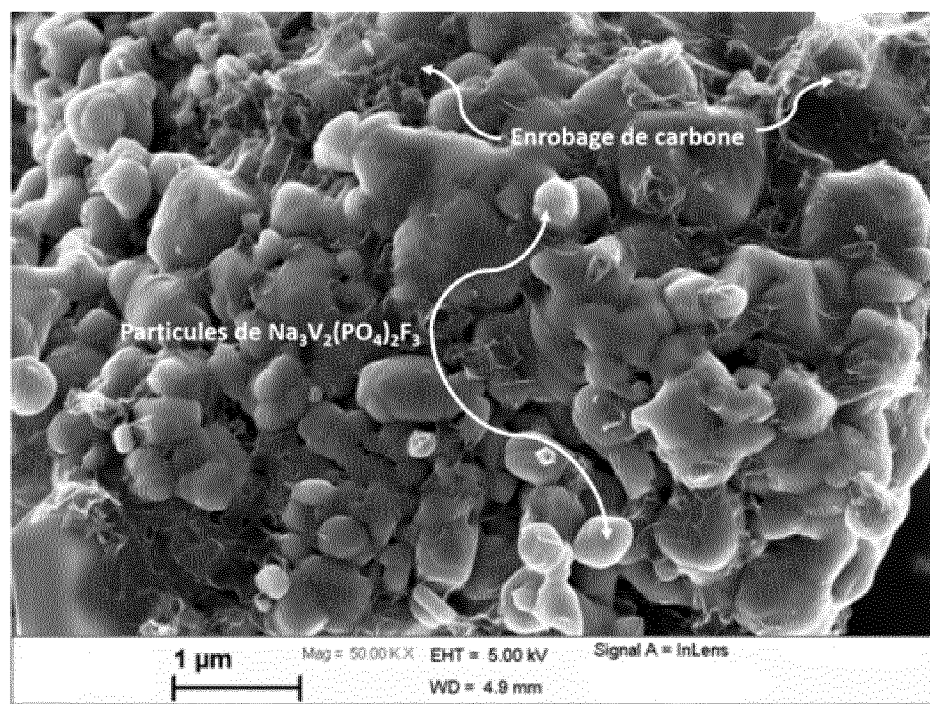


Figure 2

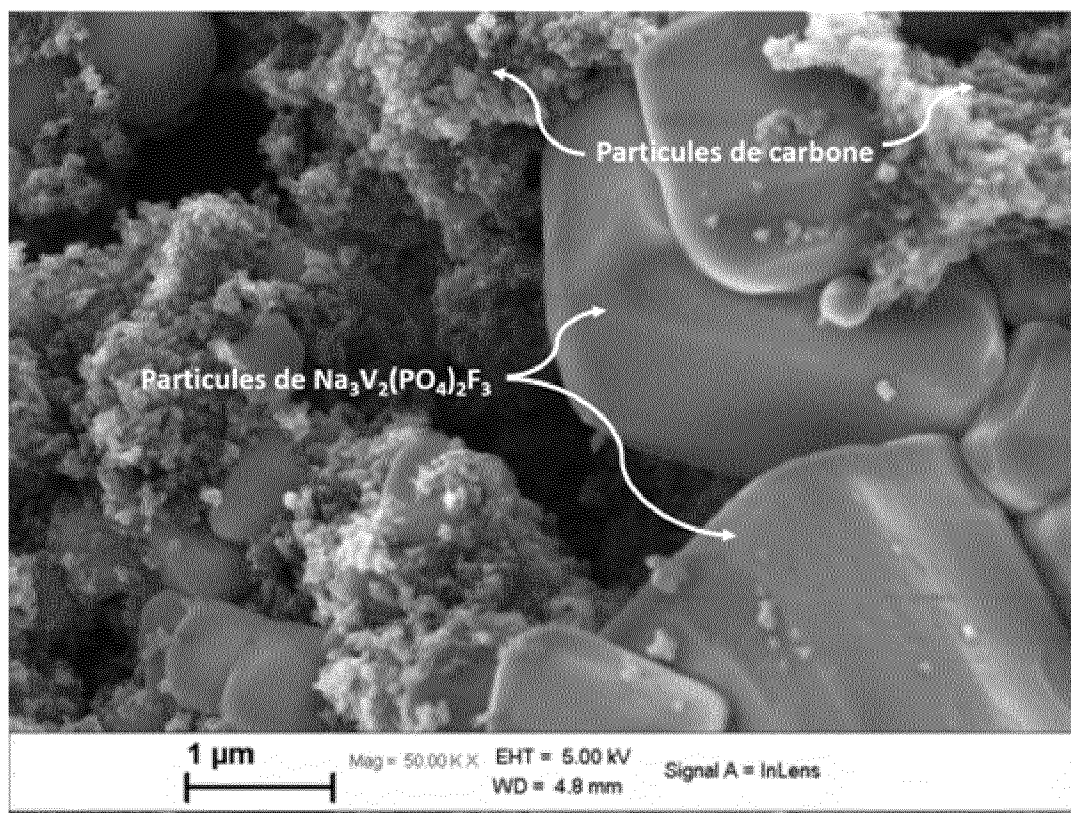


Figure 3

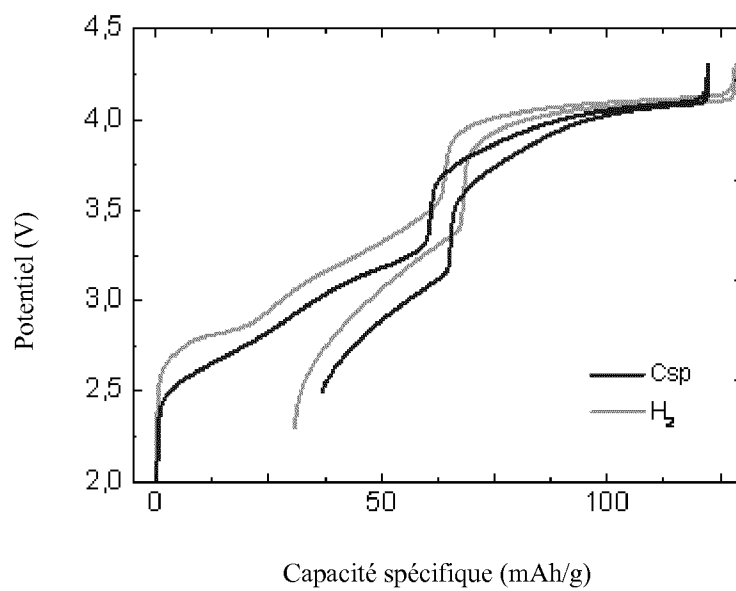


Figure 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/074597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C01B25/455 H01M4/58  
ADD.

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)  
C01B 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, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SERRAS PAULA ET AL: "Electrochemical performance of mixed valence Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>2</sub> x(P <sub>04</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>3</sub> -2x/C as cathode for sodium-ion batte", JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 241, 2013, pages 56-60, XP028675776, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2013.04.094 abstract pages 57, 58: "3.1. Material characterization"	1-19
A	US 6 872 492 B2 (BARKER JEREMY [GB] ET AL) 29 March 2005 (2005-03-29) cited in the application column 2, line 29 - line 38 column 15, line 43 - column 19, line 31 examples 1, 1(b), 1(c), (1(d), 6 ----- -/--	1-19



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

2 November 2016

Date of mailing of the international search report

17/11/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, Bernard

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/074597

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHIHARA K ET AL: "Cathode properties of Na<sub>3</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> [M = Ti, Fe, V] for sodium-ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES 2013 ELSEVIER NLD, vol. 227, 2013, pages 80-85, XP002759422, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2012.10.034 cited in the application page 81, left-hand column, paragraph 2</p> <p>-----</p>	1,9, 14-19
A	<p>M. BIANCHINI ET AL: "Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> Revisited: A High-Resolution Diffraction Study", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 26, no. 14, 22 July 2014 (2014-07-22), pages 4238-4247, XP055229830, US ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm501644g abstract page 4239: "Table 1"</p> <p>-----</p>	1,9, 14-19
A	<p>SONG W ET AL: "Multifunctional dual Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> cathode for both lithium-ion and sodium-ion batteries", RSC ADVANCES 2014 ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY GBR, vol. 4, no. 22, 2014, pages 11375-11383, XP002759423, DOI: 10.1039/C3RA47878E abstract page 11376: colonne de droite, dernier paragraphe page 11377, right-hand column</p> <p>-----</p>	1,9,10, 14-19
A	<p>WO 2015/067316 A1 (MAX PLANCK GES ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E V [DE]) 14 May 2015 (2015-05-14) page 6, line 15 - line 21 page 7, line 16 - line 29 page 9, line 15 - line 24 example 2</p> <p>-----</p>	1,9, 14-19

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/074597

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6872492	B2	29-03-2005	CA 2442257 A1 05-12-2002
			CA 2750707 A1 05-12-2002
			CN 1723578 A 18-01-2006
			EP 1430555 A2 23-06-2004
			JP 4643903 B2 02-03-2011
			JP 5411575 B2 12-02-2014
			JP 2004533706 A 04-11-2004
			JP 2009266821 A 12-11-2009
			KR 20030086348 A 07-11-2003
			US 2002192553 A1 19-12-2002
			US 2005238961 A1 27-10-2005
			WO 02097907 A2 05-12-2002
-----			
WO 2015067316	A1	14-05-2015	EP 3066708 A1 14-09-2016
			US 2016285086 A1 29-09-2016
			WO 2015067316 A1 14-05-2015
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/074597

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. C01B25/455 H01M4/58  
ADD.

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)  
C01B 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, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>SERRAS PAULA ET AL: "Electrochemical performance of mixed valence Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>x(P<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-2x/C as cathode for sodium-ion batte", JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 241, 2013, pages 56-60, XP028675776, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2013.04.094 abrégé pages 57, 58: "3.1. Material characterization"</p> <p>-----</p> <p>-/--</p>	1-19



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

2 novembre 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/11/2016

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

Rigondaud, Bernard



C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 872 492 B2 (BARKER JEREMY [GB] ET AL) 29 mars 2005 (2005-03-29) cité dans la demande colonne 2, ligne 29 - ligne 38 colonne 15, ligne 43 - colonne 19, ligne 31 exemples 1, 1(b), 1(c), (1(d), 6 -----	1-19
A	CHIHARA K ET AL: "Cathode properties of Na <sub>3</sub> M <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>3</sub> [M = Ti, Fe, V] for sodium-ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES 2013 ELSEVIER NLD, vol. 227, 2013, pages 80-85, XP002759422, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2012.10.034 cité dans la demande page 81, colonne de gauche, alinéa 2 -----	1,9, 14-19
A	M. BIANCHINI ET AL: "Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Revisited: A High-Resolution Diffraction Study", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 26, no. 14, 22 juillet 2014 (2014-07-22), pages 4238-4247, XP055229830, US ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm501644g abrégé page 4239: "Table 1" -----	1,9, 14-19
A	SONG W ET AL: "Multifunctional dual Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>3</sub> cathode for both lithium-ion and sodium-ion batteries", RSC ADVANCES 2014 ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY GBR, vol. 4, no. 22, 2014, pages 11375-11383, XP002759423, DOI: 10.1039/C3RA47878E abrégé page 11376: colonne de droite, dernier paragraphe page 11377, colonne de droite -----	1,9,10, 14-19
A	WO 2015/067316 A1 (MAX PLANCK GES ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E V [DE]) 14 mai 2015 (2015-05-14) page 6, ligne 15 - ligne 21 page 7, ligne 16 - ligne 29 page 9, ligne 15 - ligne 24 exemple 2 -----	1,9, 14-19

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/074597

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6872492	B2	29-03-2005	CA 2442257 A1	05-12-2002
			CA 2750707 A1	05-12-2002
			CN 1723578 A	18-01-2006
			EP 1430555 A2	23-06-2004
			JP 4643903 B2	02-03-2011
			JP 5411575 B2	12-02-2014
			JP 2004533706 A	04-11-2004
			JP 2009266821 A	12-11-2009
			KR 20030086348 A	07-11-2003
			US 2002192553 A1	19-12-2002
			US 2005238961 A1	27-10-2005
			WO 02097907 A2	05-12-2002
-----				
WO 2015067316	A1	14-05-2015	EP 3066708 A1	14-09-2016
			US 2016285086 A1	29-09-2016
			WO 2015067316 A1	14-05-2015
-----				