

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 062 384

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

17 50832

⑤① Int Cl⁸ : **C 01 B 25/37** (2017.01), **H 01 M 4/04**, 4/136

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 01.02.17.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.08.18 Bulletin 18/31.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public —
FR.*

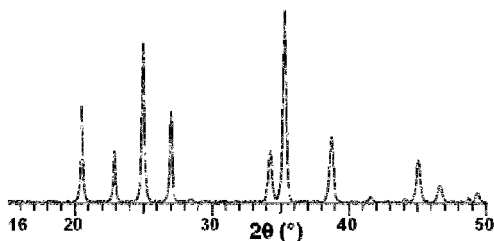
⑦② Inventeur(s) : DAVID RENALD, SURCIN CHRIS-
TINE et MORCLETTE MATHIEU.

⑦③ Titulaire(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX Société par actions
simplifiée.

⑤④ **PROCEDE DE PREPARATION D'UN MATERIAU COMPOSITE PHOSPHATE DE VANADIUM-CARBONE PAR
VOIE LIQUIDE.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de préparation d'un
matériau composite phosphate de vanadium-carbone, un
matériau composite phosphate de vanadium-carbone obte-
nu selon ledit procédé, ainsi que les utilisations dudit maté-
riau composite, notamment comme précurseur pour la
synthèse de matériaux électrochimiquement actifs d'élec-
trode ou comme matériau actif d'anode.



FR 3 062 384 - A1



PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU COMPOSITE PHOSPHATE DE VANADIUM-CARBONE PAR VOIE LIQUIDE

L'invention concerne un procédé de préparation d'un matériau composite phosphate de vanadium-carbone, un matériau composite phosphate
5 de vanadium-carbone obtenu selon ledit procédé, ainsi que les utilisations dudit matériau composite, notamment comme précurseur pour la synthèse de matériaux électrochimiquement actifs d'électrode ou comme matériau actif d'anode.

Elle s'applique en particulier au domaine des batteries lithium-ion ou
10 sodium-ion, dans lequel il existe une demande croissante en matériaux actifs d'électrodes qui peuvent être obtenus selon un procédé simple et économique, tout en garantissant de bonnes performances électrochimiques.

Une batterie au lithium (respectivement une batterie au sodium) comprend au moins une électrode négative et au moins une électrode positive
15 entre lesquelles est placé un électrolyte solide ou un séparateur imprégné par un électrolyte liquide. L'électrolyte liquide est par exemple constitué d'un sel de lithium (respectivement d'un sel de sodium) en solution dans un solvant choisi pour optimiser le transport et la dissociation des ions. L'électrode positive est constituée par un collecteur de courant supportant un matériau
20 d'électrode qui contient au moins une matière active d'électrode positive capable d'insérer des ions lithium (respectivement des ions sodium) de manière réversible ; l'électrode négative est constituée par une feuille de lithium (respectivement de sodium) métallique (éventuellement supportée par un collecteur de courant), d'un alliage de lithium (respectivement de sodium)
25 ou d'un composé intermétallique de lithium (respectivement de sodium) (batterie au lithium) (respectivement batterie au sodium), ou par un collecteur de courant supportant un matériau d'électrode qui contient au moins une matière active d'électrode négative capable d'insérer des ions lithium (respectivement des ions sodium) de manière réversible (batterie aux ions
30 lithium : Li-ion) (respectivement aux ions sodium : Na-ion). Chaque matériau d'électrode comprend généralement en outre un polymère qui joue le rôle de liant (e.g. poly(fluorure de vinylidène) ou PVdF) et/ou un agent conférant une

conductivité électronique (e.g. carbone) et/ou un composé conférant une conduction ionique (e.g. sel de lithium) (e.g. respectivement sel de sodium).

Au cours du fonctionnement de la batterie, des ions lithium (respectivement des ions sodium) passent de l'une à l'autre des électrodes à travers l'électrolyte. Lors de la décharge de la batterie, une quantité de lithium (respectivement de sodium) réagit avec la matière active d'électrode positive à partir de l'électrolyte, et une quantité équivalente est introduite dans l'électrolyte à partir de la matière active de l'électrode négative, la concentration en lithium (respectivement en sodium) restant ainsi constante dans l'électrolyte. L'insertion du lithium (respectivement du sodium) dans l'électrode positive est compensée par apport d'électrons à partir de l'électrode négative *via* un circuit extérieur. Lors de la charge, les phénomènes inverses ont lieu.

Plusieurs procédés sont connus pour préparer un matériau à base de phosphate de vanadium et de carbone. À titre d'exemple, Zhang *et al.* [*J. Alloys and Compounds*, **2012**, 522, 167-171] ont décrit un procédé sol-gel pour former un matériau composite comprenant du phosphate de vanadium revêtu d'un film de carbone amorphe d'épaisseur 8 nm environ. Plus particulièrement, V_2O_5 et de l'acide oxalique en quantités stœchiométriques sont dissous dans de l'eau sous agitation pendant 1 h à 70°C. Puis, $NH_4H_2PO_4$ en quantités stœchiométriques est ajouté au mélange précédent à 70°C et le mélange résultant est maintenu à 70°C pendant 4h jusqu'à la formation d'un gel. Le gel obtenu est ensuite séché à 100°C pendant 12h, pour former une poudre qui est pressée sous la forme de pastilles. Les pastilles sont alors chauffées à 350°C pendant 4h sous argon et du glucose à titre de source de carbone est broyé avec les pastilles. Le mélange résultant est enfin calciné à 750°C pendant 12h sous argon. Toutefois, ce type de procédé comprend un grand nombre d'étapes et reste très long. Par ailleurs, l'étape de broyage intime entre le précurseur de phosphate de vanadium et le glucose est déterminante pour obtenir un revêtement de carbone homogène. Enfin, ce procédé met en œuvre du $NH_4H_2PO_4$ qui produit de l'ammoniac, le rendant difficilement industrialisable.

Par ailleurs, Barker *et al.* ont décrit dans US2002/0192553 la réduction par carbothermie de V_2O_5 en présence de $NH_4H_2PO_4$ et de noir d'acétylène à 300°C pendant 3h sous air, le refroidissement du mélange résultant, son broyage, puis sa calcination à 750°C pendant 8h sous argon. L'utilisation de
5 carbone en excès permet de conduire à un matériau comprenant du phosphate de vanadium et du carbone. Toutefois, le matériau se présente sous la forme de grains micrométriques de carbone mélangés à des grains micrométriques de phosphate de vanadium. Il présente donc des performances électrochimiques qui ne sont pas optimisées (cf. exemple 4 tel que décrit
10 ci-après). Une alternative à la réduction par carbothermie est l'utilisation de dihydrogène à titre d'agent réducteur. En particulier, un mélange de V_2O_5 et de $NH_4H_2PO_4$ est chauffé à 300°C pendant 8h sous dihydrogène, refroidi, broyé, puis chauffé à 850°C pendant 8h sous dihydrogène. Toutefois, le phosphate de vanadium doit être ensuite mis en contact avec une source de
15 carbone telle que du glucose lors d'une étape supplémentaire. Par ailleurs, $NH_4H_2PO_4$ libère du diazote sous atmosphère réductrice qui détériore les parois des appareils/réacteurs utilisés. Enfin, les étapes de broyage ou de mécanosynthèse utilisées dans les procédés précités sont coûteuses.

La voie hydrothermale a également été proposée pour produire un
20 matériau à base de phosphate de vanadium et éventuellement de carbone. Toutefois, cette voie requiert l'utilisation de très hautes pressions et/ou d'un autoclave qui augmentent le coût de production.

Le but de la présente invention est par conséquent de pallier tout ou partie des inconvénients de l'art antérieur précité, et notamment de fournir un
25 procédé simple (e.g. qui comporte peu d'étapes) et peu onéreux pour la préparation d'un matériau composite à base de phosphate de vanadium et de carbone, tout en évitant le dégagement de gaz nocifs tels que l'ammoniac.

L'invention a donc pour premier objet un procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone répondant à la
30 formule VPO_4/C , caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

i) le mélange d'un précurseur de vanadium, H_3PO_4 , d'un composé

comprenant au moins une fonction acide carboxylique dans un solvant aqueux, étant entendu que lorsque le composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique est différent d'un précurseur de carbone, le mélange comprend en outre un composé précurseur de carbone,

5 ii) le chauffage du mélange de l'étape i) à une température allant de 35°C à 100°C environ, afin de former un résidu solide, et

 iii) le chauffage du résidu solide à une température supérieure à 850°C environ.

 Ainsi, le procédé de l'invention permet en peu d'étapes et de façon
10 économique, de former directement un matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone, tout en évitant le dégagement de gaz nocifs tels que l'ammoniac.

 L'étape i) est généralement effectuée à une température allant de 15 à 30°, et de préférence de 20 à 25°C (i.e. température ambiante).

15 Elle permet de former une suspension aqueuse comprenant le précurseur de vanadium, H_3PO_4 (à titre de précurseur de phosphate), un composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique et éventuellement un composé précurseur de carbone.

 Dans le procédé, le composé comprenant au moins une fonction acide
20 carboxylique joue le rôle d'agent chélatant. Par ailleurs, le composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou le composé précurseur de carbone va permettre de former une couche de carbone enveloppant les particules de VPO_4 .

 Le composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique
25 peut être identique ou différent d'un précurseur de carbone. Lorsque le composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique est également un précurseur de carbone, il joue à la fois le rôle d'agent chélatant et de précurseur de carbone. L'ajout d'un composé précurseur de carbone n'est donc pas nécessaire. Lorsque le composé comprenant au moins une fonction acide
30 carboxylique n'est pas un précurseur de carbone, un composé précurseur de carbone doit être utilisé.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique est un acide polycarboxylique, et de préférence encore il comprend deux ou trois fonctions acide carboxylique.

- 5 Dans un mode de réalisation particulier, le composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique comprend de 2 à 10 atomes de carbone, et de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.

Le composé comprenant au moins une fonction carboxylique peut contenir en outre une ou plusieurs fonctions hydroxyles, notamment en
10 position α d'une fonction acide carboxylique.

Le composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique peut être choisi parmi les acides carboxyliques ou polycarboxyliques saturés tels que l'acide oxalique, l'acide citrique, l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide succinique, l'acide glycolique, l'acide
15 malonique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide isocitrique, l'acide oxalosuccinique, l'acide tricarballoylique et les acides carboxyliques ou polycarboxyliques insaturés tels que l'acide maléique, l'acide fumarique et l'acide aconitique.

Les acides carboxyliques ou polycarboxyliques saturés sont préférés.

- 20 Le solvant aqueux est de préférence de l'eau, notamment de l'eau distillée.

Le précurseur de vanadium est de préférence V_2O_5 .

Le rapport molaire $[H_3PO_4/\text{élément vanadium dans le précurseur de vanadium}]$ varie généralement de 1 à 1,5 environ.

- 25 Le rapport molaire $[\text{composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique}/\text{élément vanadium dans le précurseur de vanadium}]$ est généralement d'au moins 1, et varie de préférence de 1 à 2 environ, et de préférence encore de 1,02 à 1,5 environ. Cela permet ainsi d'optimiser les performances électrochimiques.

- 30 La concentration massique de précurseur de vanadium (e.g. V_2O_5)

dans la suspension aqueuse à l'issue de l'étape i) varie de 0,1% à 25% en masse environ, et de préférence de 0,5 à 15% en masse environ.

Le composé précurseur de carbone peut être un polyol tel qu'un diol ou un triol.

- 5 Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le composé précurseur de carbone est choisi parmi l'éthylène glycol et le glycérol.

Le rapport molaire [composé précurseur de carbone/élément vanadium dans le précurseur de vanadium] varie de préférence de 0,05 à 2 environ, et
10 de préférence encore de 0,25 à 0,45 environ.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le mélange de l'étape i) comprend soit de l'acide citrique (à titre de composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique et de précurseur de carbone), soit de l'acide oxalique (à titre de composé comprenant au moins
15 une fonction acide carboxylique) et de l'éthylène glycol ou du glycérol (à titre de composé précurseur de carbone).

L'étape i) dure généralement de 1 à 60 min environ.

L'étape i) est de préférence un mélange mécanique.

Le mélange de l'étape i) peut comprendre en outre un polyol tel qu'un
20 diol ou un triol, notamment lorsque le composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique est un précurseur de carbone.

Le polyol peut être choisi parmi l'éthylène glycol et le glycérol.

Le mélange de l'étape i) peut comprendre en outre un liant.

Le liant peut permettre d'éviter la prise de volume lors de la mise en
25 œuvre du procédé de l'invention, et ainsi peut permettre de figer le système, le rendant facilement industrialisable.

Le liant peut être choisi parmi les polymères synthétiques tels que l'alcool polyvinylique, le polyéthylèneglycol, la polyvinylpyrrolidone, le polyacrylonitrile, le polyformaldéhyde, l'acide polylactique ou les

polyitaconates ; les biopolymères tels que les polysaccharides, les dérivés de polysaccharides ou les polypeptides ; et un de leurs mélanges.

À titre d'exemple de dérivés de polysaccharides, on peut en particulier citer l'agar-agar.

- 5 L'étape ii) permet d'évaporer le solvant aqueux pour former un résidu solide.

L'étape ii) est généralement conduite sous air, notamment à l'aide d'une plaque chauffante.

- 10 Dans un mode de réalisation particulier, l'étape ii) dure d'1h à 12h environ.

L'étape ii) est de préférence effectuée sous agitation magnétique.

Les étapes i) et ii) peuvent être concomitantes.

L'étape iii) dure de préférence au moins 30 min environ, et de préférence encore au moins 1h environ.

- 15 Dans un mode de réalisation particulier, l'étape iii) dure au plus 8h environ, de préférence au plus 5h environ, et de préférence encore au plus 3h environ.

En effet, cette durée maximale permet d'éviter la formation de sous-produits tels que le phosphite de vanadium (VP).

- 20 L'étape iii) est de préférence conduite à une température supérieure à 860°C, et de préférence encore comprise entre 880°C et 900°C environ.

L'étape iii) peut être mise en œuvre sous argon ou sous air.

L'étape iii) peut être mise en œuvre dans un contenant fermé ou ouvert.

- 25 Le procédé peut comprendre en outre une étape iv) au cours de laquelle le matériau composite obtenu à l'issue de l'étape iii) est refroidi, notamment à la température ambiante (i.e. 20-25°C environ).

L'étape iv) peut être effectuée en utilisant de l'eau, et de préférence de

l'eau froide (température de l'eau froide inférieure à la température ambiante, e.g. inférieure à 20-25°C environ).

Le procédé ne comprend pas de préférence d'étape(s) de broyage et/ou de mécanosynthèse (bien connue sous l'anglicisme « *ball milling* »).

- 5 Le procédé peut comprendre en outre étape ii') entre les étapes ii) et iii) au cours de laquelle le résidu solide est chauffé à une température de 200 à 400°C environ, en particulier pendant une durée de 30 minutes à 2h environ.

Cette étape ii') peut être effectuée dans une étuve.

- 10 L'étape ii') peut permettre de contenir une éventuelle prise de volume en milieu ouvert.

Le procédé ne comprend pas de préférence d'autre(s) étape(s) de chauffage que les étapes ii), ii') et iii).

- 15 Le procédé ne comprend pas de préférence de mise en œuvre de pressions élevées (e.g. pressions de l'ordre de 3 bars) et/ou d'utilisation d'un autoclave.

L'invention a pour deuxième objet un matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone, caractérisé en ce qu'il est obtenu selon un procédé conforme au premier objet de l'invention.

- 20 En particulier, le matériau composite de l'invention comprend des particules de VPO_4 revêtues d'une couche de carbone amorphe.

- 25 Le matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone de l'invention présente l'avantage de conduire à des matériaux électrochimiquement actifs d'électrodes qui présentent des performances électrochimiques améliorées par rapport à ceux obtenus à partir d'un matériau de phosphate de vanadium et de carbone de l'art antérieur.

- 30 L'invention a donc pour troisième objet l'utilisation d'un matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone tel qu'obtenu selon le procédé conforme au premier objet de l'invention comme précurseur pour la préparation de matériaux électrochimiquement actifs d'électrodes, et en

particulier de matériaux actifs de cathodes de type polyanioniques tels que $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ou $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$.

L'invention a pour quatrième objet l'utilisation d'un matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone tel qu'obtenu selon le procédé
5 conforme au premier objet de l'invention comme matériau actif d'anode.

L'invention a pour cinquième objet un matériau composite de formule $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$, caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir d'un matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone de formule VPO_4/C conforme au deuxième objet de l'invention ou obtenu selon un procédé
10 conforme au premier objet de l'invention.

Le matériau composite présente de préférence les paramètres de maille suivants : $a = 9,0294(2) \text{ \AA}$, $b = 9,0445(2) \text{ \AA}$, $c = 10,7528(2) \text{ \AA}$ dans le système cristallin Amam.

L'invention a pour sixième objet un matériau composite de formule
15 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$, caractérisé en ce qu'il présente les paramètres de maille suivants : $a = 9,0294(2) \text{ \AA}$, $b = 9,0445(2) \text{ \AA}$, $c = 10,7528(2) \text{ \AA}$ dans le système cristallin Amam.

Ce matériau composite peut être obtenu à partir d'un matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone de formule VPO_4/C
20 conforme au deuxième objet de l'invention ou obtenu selon un procédé conforme au premier objet de l'invention.

EXEMPLES

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

- 25 - H_3PO_4 , Alfa Aesar, 85% dans l'eau,
- V_2O_5 , Alfa Aesar, 99,2%,
- acide citrique, Alfa Aesar, 99+%,
- acide oxalique, Sigma Aldrich, 98%,
- éthylène glycol, Fluka, >99,5%,
- 30 - Na_3PO_4 , Acros Organic, pure anhydre,

- NaF, Sigma Aldrich, >99%,
- eau distillée, et
- argon 5.0, Messer.

Sauf indication spécifique, tous les matériaux ont été utilisés tels que
5 reçus des fabricants.

Exemple 1

Préparation d'un matériau composite 1 de formule VPO_4/C selon le procédé conforme à l'invention

4,04 g d'oxyde de vanadium (V_2O_5), 5,12 g d'acide phosphorique
10 (H_3PO_4), 4,2 g d'acide oxalique et 0,9 g d'éthylène glycol ont été mélangés
dans un bécher avec 20 ml d'eau distillée.

Le mélange résultant a été chauffé à 85°C sous agitation magnétique
pendant 12h afin d'évaporer l'eau. Le résidu obtenu a été chauffé à 890°C
pendant 1h dans un tube de quartz sous atmosphère d'argon.

15 Le tube a ensuite été refroidi jusqu'à la température ambiante en
utilisant de l'eau.

Le matériau composite **1** obtenu sous la forme d'une poudre a été
analysé par diffraction aux rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre vendu
sous la dénomination commerciale D8 par la société Bruker (radiation $\text{CuK}\alpha$).

20 Les échantillons ont été scannés entre 16 et 50° 2 θ .

La figure 1 représente un diagramme de diffraction des rayons X du
matériau composite **1** de formule VPO_4/C .

Tous les pics de diffraction de la figure 1 ont été indexés dans le
système cristallin Cmc $\bar{m}$ avec les paramètres de maille suivants :
25 $a = 5,2399(4) \text{ \AA}$, $b = 7,7886(6) \text{ \AA}$, et $c = 6,2956(4) \text{ \AA}$, ce qui est en accord
avec la description donnée par Glaum *et al.* [*Zeitschrift fuer Kristallographie*
(1979-2010), **1992**, 198, 41-47].

La quantité de carbone dans le matériau composite **1** de formule
 VPO_4/C a été analysée par analyse thermogravimétrique (ATG). Une vitesse de
30 chauffe de 10°C par minute environ a été utilisée de 25°C à 680°C environ et
un palier à 680°C pendant 1h a été réalisé. La composition de la phase
gazeuse a été contrôlée en parallèle du chauffage par spectroscopie de masse

(MS). Elle était de 4,8% en masse environ, par rapport à la masse totale de matériau composite.

Le matériau composite **1** a également été analysé par microscopie électronique à transmission (MET) à l'aide d'un microscope vendu sous la
5 dénomination commerciale FEI TECNAI G2 par la société FEI.

La figure 2 représente une image par MET du matériau composite **1**. Elle confirme la présence d'une coquille carbone d'épaisseur d'environ 5 nm, enveloppant le phosphate de vanadium.

Exemple 2

10 **Préparation d'un matériau composite 2 de formule VPO_4/C selon le procédé conforme à l'invention**

4,04 g d'oxyde de vanadium (V_2O_5), 5,12 g d'acide phosphorique (H_3PO_4) et 5,6 g d'acide citrique ont été mélangés dans un bécher avec 20 ml d'eau distillée.

15 Le mélange résultant a été chauffé à 85°C sous agitation magnétique pendant 12h afin d'évaporer l'eau. Le résidu obtenu a été chauffé à 890°C pendant 1h dans un tube de quartz sous atmosphère d'argon.

Le tube a ensuite été refroidi jusqu'à la température ambiante en utilisant de l'eau.

20 Le matériau composite **2** obtenu sous la forme d'une poudre a été analysé par diffraction aux rayons X (DRX) à l'aide d'un appareil tel que décrit dans l'exemple 1. Les échantillons ont été scannés entre 16 et 50° 2 θ .

Le diagramme de diffraction des rayons X du matériau composite **2** de formule VPO_4/C était similaire à celui tel qu'obtenu pour le matériau composite
25 de l'exemple 1 (cf. figure 1).

L'image par MET du matériau composite **2** de formule VPO_4/C était similaire à celle telle qu'obtenue pour le matériau composite de l'exemple 1 (cf. figure 2).

La quantité de carbone dans le matériau composite **2** de formule
30 VPO_4/C a été analysée par ATG comme dans l'exemple 1. Elle était de 4,5% en masse environ, par rapport à la masse totale de matériau composite.

Exemple 3 comparatif

Préparation d'un matériau **A** selon un procédé non conforme à l'invention

4,04 g d'oxyde de vanadium (V_2O_5), 5,12 g d'acide phosphorique
5 (H_3PO_4), 4,2 g d'acide oxalique et 0,9 g d'éthylène glycol ont été mélangés dans un bécher avec 20 ml d'eau distillée.

Le mélange résultant a été chauffé à 85°C sous agitation magnétique pendant 12h afin d'évaporer l'eau. Le résidu obtenu a été chauffé à 850°C pendant 10h dans un tube de quartz sous atmosphère d'argon.

10 Le tube a ensuite été refroidi jusqu'à la température ambiante en utilisant de l'eau.

Le matériau **A** obtenu sous la forme d'une poudre a été analysé par diffraction aux rayons X (DRX) à l'aide d'un appareil tel que décrit dans l'exemple 1. Les échantillons ont été scannés entre 20 et 40° 2 θ .

15 La figure 3 représente un diagramme de diffraction des rayons X du matériau **A**, montrant un matériau amorphe très différent des matériaux composites **1** et **2** respectivement obtenus dans les exemples 1 et 2.

Exemple 4

Utilisation d'un matériau composite de formule VPO_4/C obtenu selon un procédé conforme à l'invention comme précurseur pour la préparation de matériaux électrochimiquement actifs d'électrodes

20

4.1 Préparation de $Na_3V_2(PO_4)_2F_3/C$

4 g d'un matériau composite de formule VPO_4/C tel qu'obtenu dans l'exemple 1 ont été mélangés avec 1,22 g de NaF pendant 12h à l'aide d'un
25 mélangeur spatial de type Turbula comprenant une bille. Puis, le mélange résultant a été chauffé à 700°C pendant 1h dans un tube de quartz sous atmosphère d'argon.

Le tube a ensuite été refroidi jusqu'à la température ambiante en utilisant de l'eau.

30 Le matériau composite **3** de formule $Na_3V_2(PO_4)_2F_3/C$ obtenu sous la forme d'une poudre a été analysé par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide

d'un appareil tel que décrit dans l'exemple 1. Les échantillons ont été scannés entre 16 et 50° 2 θ . Le modèle de Rietveld a été utilisé pour affiner les paramètres de maille des matériaux.

La figure 4 représente un diagramme de diffraction des rayons X du matériau composite **3** de formule Na₃V₂(PO₄)₂F₃/C, ainsi qu'une image par MET dudit matériau composite **3**.

Tous les pics de diffraction de la figure 4 ont été indexés dans le système cristallin Amam avec les paramètres de maille suivants : a = 9,0294(2) Å, b = 9,0445(2) Å, c = 10,7528(2) Å, ce qui est en accord avec la description donnée par Bianchini *et al.* [*Chem. Mater.*, **2015**, 27, 8, 3009–3020].

À titre comparatif, un matériau composite **B** de formule Na₃V₂(PO₄)₂F₃/C a été préparé à partir d'un VPO₄/C obtenu selon le procédé de Barker *et al.* [US2002/0192553, réduction par carbothermie, exemple 1(a)].

Pour ce faire, 5,40 g de V₂O₅, 6,83g de NH₄H₂PO₄ et 0,76 g de carbone SP ont été mélangés, broyés et transformés en granulés. Puis les granulés ont été chauffés dans un four sous air jusqu'à 300°C (montée en température de 2°C par minute) puis le chauffage a été maintenu à 300°C pendant 3h puis à 800°C pendant 8h. Le mélange résultant a été refroidi à température ambiante. Une poudre noire de VPO₄/C a ainsi été obtenue. Le matériau composite **B** de formule Na₃V₂(PO₄)₂F₃/C a été préparé à partir de ce VPO₄/C selon le même mode opératoire que celui décrit pour produire le matériau composite **3**.

Le matériau composite **3** a été analysé du point de vue de ses performances électrochimiques et comparé au matériau composite **B**.

Pour ce faire, des tests électrochimiques ont été effectués en utilisant des cellules de type pile-bouton®. Les électrodes sous la forme d'un film ont été réalisées à l'air à partir d'encre formulées comprenant 87,1% en masse de matériau actif (i.e. matériau composite **3** ou **B**), 7,7 % en masse de carbone et 5,2% en masse de PVdF. Les piles boutons-ont été assemblées en boîte à gants. La cellule électrochimique comprenait :

- un film d'électrode comprenant la matière active (i.e. matériau composite **3** ou **B**), à titre d'électrode positive,
 - une feuille de sodium, à titre d'électrode négative,
 - des fibres de verre catégorie Whatman GF/D catégorie 1823070, à
- 5 titre de séparateur intercalé entre les électrodes positive et négative, et
- une solution comprenant un sel de sodium NaPF_6 (1 mol/l environ) dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène/carbonate de diméthyle (ratio 1/1 en masse), et 3% en masse de carbonate de fluoroéthylène, à titre d'électrolyte liquide.

10 La figure 5 montre la courbe du potentiel vs Na (en volts) en fonction de la capacité (en mAh/g) avec un régime de courant de 1 Na échangé par heure du matériau composite **B** (figure 5a) et du matériau composite **3** (figure 5b) et la courbe de la capacité (en mAh/g) en fonction du nombre de cycles du matériau composite **B** (figure 5c) et du matériau composite **3** (figure 5d).

15 La figure 5 montre clairement une bonne stabilité du cyclage lorsque la matière active est préparée à partir du matériau composite obtenu selon le procédé de l'invention.

4.2 Préparation de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

20 4 g de VPO_4 tel qu'obtenu dans l'exemple 1 ont été mélangés avec 1,59 g de Na_3PO_4 pendant 12h à l'aide d'un mélangeur spatial de type Turbula comprenant une bille. Puis, le mélange résultant a été chauffé à 810°C pendant 1h dans un tube de quartz sous atmosphère d'argon.

Le tube a ensuite été refroidi jusqu'à la température ambiante en utilisant de l'eau.

25 Le matériau composite **4** de formule $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ obtenu sous la forme d'une poudre a été analysé par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un appareil tel que décrit dans l'exemple 1. Les échantillons ont été scannés entre 16 et $50^\circ 2\theta$.

La figure 6 représente un diagramme de diffraction des rayons X du matériau composite **4** de formule $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, ainsi qu'une image par MET dudit matériau composite **4**.

Tous les pics de diffraction de la figure 6 ont été indexés dans le système cristallin R-3c avec les paramètres de maille suivants : $a = 8,7217(2) \text{ \AA}$, $b = 8,7217(2) \text{ \AA}$ et $c = 21,8485(7) \text{ \AA}$, ce qui est en accord avec la description donnée par Zatovsky *et al.* [*Acta Crystallographica*, Section E., Structure Reports Online, **2010**, 66, 2, pi12-pi12].

À titre comparatif, un matériau composite **C** de formule $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ a été préparé à partir d'un VPO_4/C obtenu selon le procédé de Barker *et al.* [US2002/0192553, réduction par carbothermie, exemple 1(a)]. Le VPO_4/C a donc été préparé selon un procédé identique à celui décrit dans l'exemple 4.1 ci-dessus, puis le matériau composite **C** de formule $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ a été préparé à partir de ce VPO_4/C selon le même mode opératoire que celui décrit pour produire le matériau composite **4**.

Le matériau composite **4** a été analysé du point de vue de ses performances électrochimiques et comparé au matériau composite **C**.

Pour ce faire, des tests électrochimiques ont été effectués en utilisant des cellules de type pile-bouton®. Les électrodes sous la forme d'un film ont été réalisées à l'air à partir d'encres formulées comprenant 85,5% (respectivement 80%) en masse de matériau composite **4** (respectivement en masse de matériau composite **C**), 9,8 % en masse de carbone (respectivement 14,2%) en masse de carbone et 4,7% (respectivement 5,8%) en masse de PVdF. Les piles boutons ont été assemblées en boîte à gants. La cellule électrochimique comprenait :

- un film d'électrode comprenant la matière active (i.e. matériau composite **4** ou **C**), à titre d'électrode positive,
- une feuille de sodium, à titre d'électrode négative,
- des fibres de verre catégorie Whatman GF/D catégorie 1823070, à titre de séparateur intercalé entre les électrodes positive et négative, et

- une solution comprenant un sel de sodium NaPF_6 (1 mol/l environ) dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène/carbonate de diméthyle (ratio 1/1 en masse), et 3% en masse de carbonate de fluoroéthylène, à titre d'électrolyte liquide.

5 La figure 7 montre la courbe du potentiel vs Na (en volts) en fonction de la capacité (en mAh/g) avec un régime de courant de C/10 du matériau composite **C** (figure 5a) et du matériau composite **4** (figure 5b) et la courbe de la capacité (en mAh/g) en fonction du nombre de cycles du matériau composite **C** (figure 5c) et du matériau composite **4** (figure 5d).

10 La figure 7 montre clairement une bonne stabilité du cyclage lorsque la matière active est préparée à partir du matériau composite obtenu selon le procédé de l'invention.

4.3 Préparation de $\text{LiV}(\text{PO}_4)\text{F/C}$

15 4 g de VPO_4 tel qu'obtenu dans l'exemple 1 ont été mélangés avec 0,68 g de LiF pendant 12h à l'aide d'un mélangeur spatial de type Turbula comprenant une bille. Puis, le mélange résultant a été chauffé à 700°C pendant 1h dans un tube de quartz sous atmosphère d'argon.

Le tube a ensuite été refroidi jusqu'à la température ambiante en utilisant de l'eau.

20 Le matériau composite **5** de formule $\text{LiV}(\text{PO}_4)\text{F/C}$ obtenu sous la forme d'une poudre a été analysé par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un appareil tel que décrit dans l'exemple 1. Les échantillons ont été scannés entre 16 et $50^\circ 2\theta$.

25 La figure 8 représente un diagramme de diffraction des rayons X du matériau composite **5** de formule $\text{LiV}(\text{PO}_4)\text{F/C}$, ainsi qu'une image par MET dudit matériau composite **5**.

Tous les pics de diffraction de la figure 8 ont été indexés dans le système cristallin P-1 avec les paramètres de maille suivants : $a = 5,1751(5) \text{ \AA}$, $b = 5,3041(4) \text{ \AA}$, $c = 7,2481(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 107,507(4)^\circ$, $\beta = 107,847(5)^\circ$ et $\gamma = 98,450(4)^\circ$, ce qui est en accord avec la description donnée par Ateba Mba et al. [*Chemistry of Materials*, **2012**, 24, 6, 1223-1234].

30

À titre comparatif, un matériau composite **D** de formule $\text{LiV}(\text{PO}_4)\text{F}/\text{C}$ a été préparé à partir d'un VPO_4/C obtenu selon le procédé de Barker *et al.* [US2002/0192553, réduction par carbothermie, exemple 1(a)]. Le VPO_4/C a donc été préparé selon un procédé identique à celui décrit dans l'exemple 4.1
 5 ci-dessus, puis le matériau composite **D** de formule $\text{LiV}(\text{PO}_4)\text{F}/\text{C}$ a été préparé à partir de ce VPO_4/C selon le même mode opératoire que celui décrit pour produire le matériau composite **5**.

Le matériau composite **5** a été analysé du point de vue de ses performances électrochimiques et comparé au matériau composite **D**.

10 Pour ce faire, des tests électrochimiques ont été effectués en utilisant des cellules de type pile-bouton[®]. Les électrodes sous la forme d'un film ont été réalisées à l'air à partir d'encres formulées comprenant 86,5% (respectivement 87,1%) en masse de matériau composite **5** (respectivement en masse de matériau composite **D**), 8,7% en masse de carbone
 15 (respectivement 7,7%) en masse de carbone et 4,8% (respectivement 5,2%) en masse de PVdF. Les piles boutons ont été assemblées en boîte à gants. La cellule électrochimique comprenait :

- un film d'électrode comprenant la matière active (i.e. matériau composite **5** ou **C**), à titre d'électrode positive,
- 20 - une feuille de lithium, à titre d'électrode négative,
- des fibres de verre catégorie Whatman GF/D catégorie 1823070, à titre de séparateur intercalé entre les électrodes positive et négative, et
- une solution comprenant un sel de sodium LiPF_6 (1 mol/l environ) dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène/carbonate de diméthyle
 25 (ratio 1/1 en masse), et 3% en masse de carbonate de fluoroéthylène, à titre d'électrolyte liquide.

La figure 9 montre la courbe du potentiel vs Li (en volts) en fonction de la capacité (en mAh/g) avec un régime de courant de C du matériau composite **D** (figure 9a) et du matériau composite **5** (figure 9b) et la courbe
 30 de la capacité (en mAh/g) en fonction du nombre de cycles du matériau composite **D** (figure 9c) et du matériau composite **5** (figure 9d).

La figure 9 montre clairement une bonne stabilité du cyclage lorsque la matière active est préparée à partir du matériau composite obtenu selon le procédé de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone répondant à la formule VPO_4/C , caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 i) le mélange d'un précurseur de vanadium, H_3PO_4 , d'un composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique dans un solvant aqueux, étant entendu que lorsque le composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique est différent d'un précurseur de carbone, le mélange comprend en outre un composé précurseur de carbone,
- 10 ii) le chauffage du mélange de l'étape i) à une température allant de $35^\circ C$ à $100^\circ C$, afin de former un résidu solide, et
- iii) le chauffage du résidu solide à une température supérieure à $850^\circ C$.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur
15 de vanadium est V_2O_5 .

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique comprend de 2 à 10 atomes de carbone.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
20 caractérisé en ce que le composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique est un acide carboxylique ou polycarboxylique saturé choisi parmi l'acide oxalique, l'acide citrique, l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide succinique, l'acide glycolique, l'acide malonique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide isocitrique, l'acide
25 oxalosuccinique et l'acide tricarballoylique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire [composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique/élément vanadium dans le précurseur de vanadium] varie de 1 à 2.

30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,

caractérisé en ce que le composé précurseur de carbone est choisi parmi l'éthylène glycol et le glycérol.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire [composé précurseur de carbone/élément vanadium dans le précurseur de vanadium] varie de 0,05 à 2.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange de l'étape i) comprend :

- soit de l'acide citrique,
- 10 - soit de l'acide oxalique et de l'éthylène glycol ou du glycérol.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange de l'étape i) comprend en outre un liant.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le liant est l'agar-agar.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape iii) dure au plus 8h.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape iii) est conduite à une température comprise entre 880°C et 900°C.

20 13. Matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone, caractérisé en ce qu'il est obtenu selon un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes.

14. Matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend des particules de VPO_4
25 revêtues d'une couche de carbone amorphe.

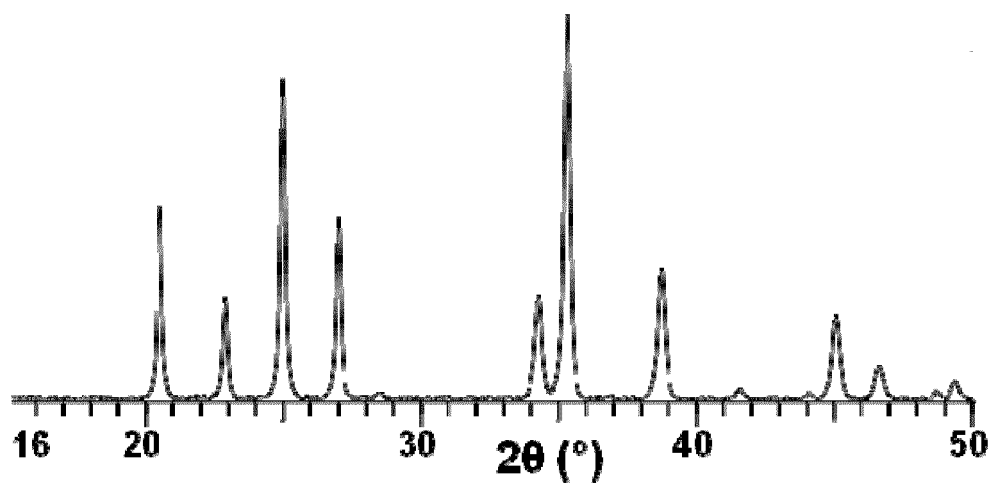
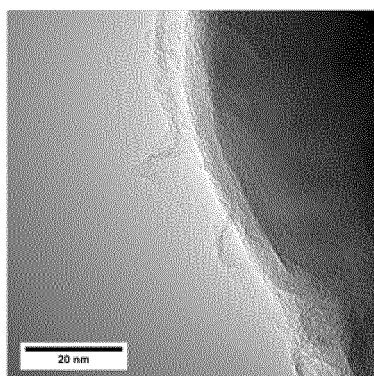
15. Utilisation d'un matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone obtenu selon un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12, comme précurseur pour la préparation de matériaux électrochimiquement actifs d'électrodes.

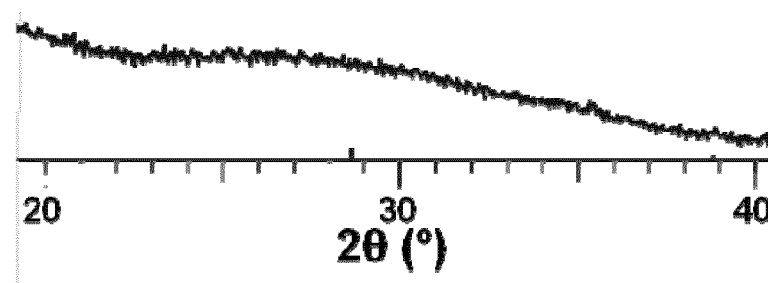
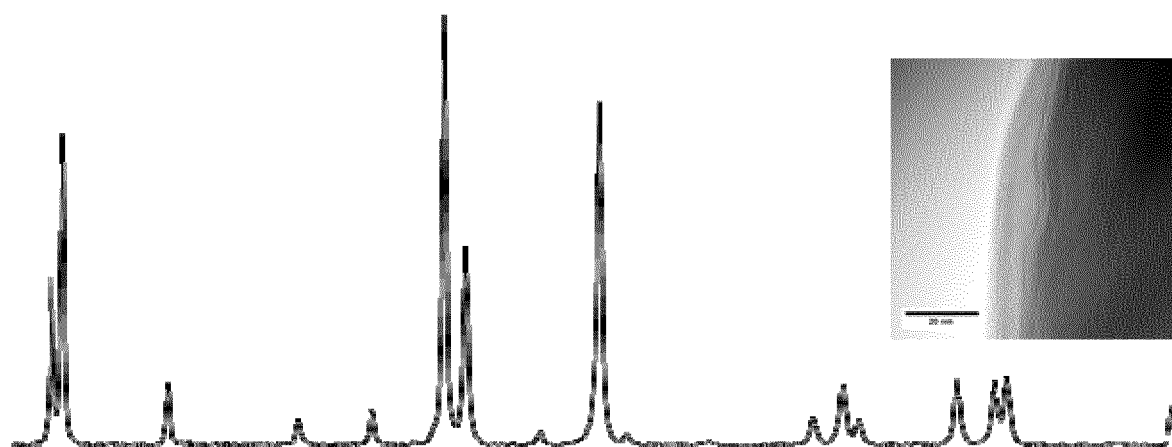
16. Utilisation d'un matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone obtenu selon un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12, comme matériau actif d'anode.

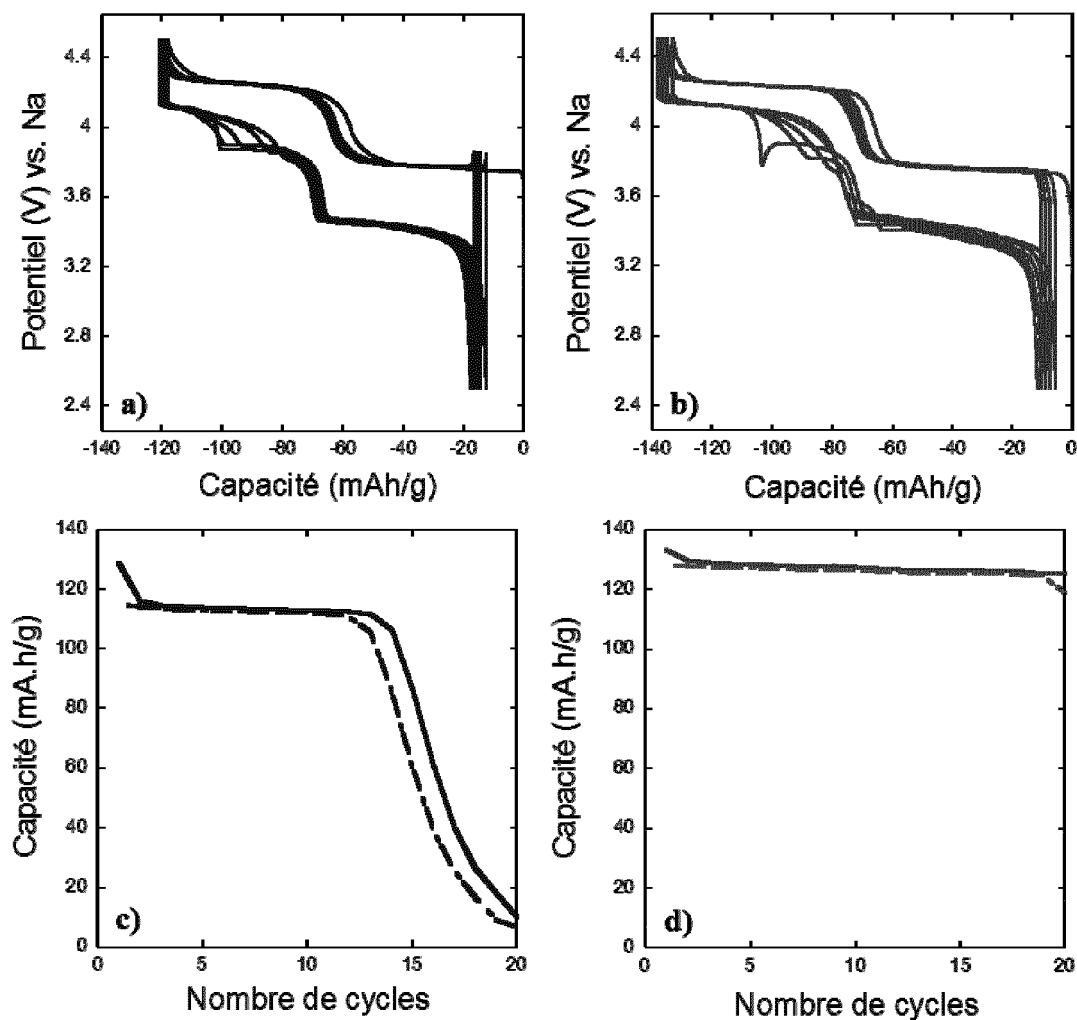
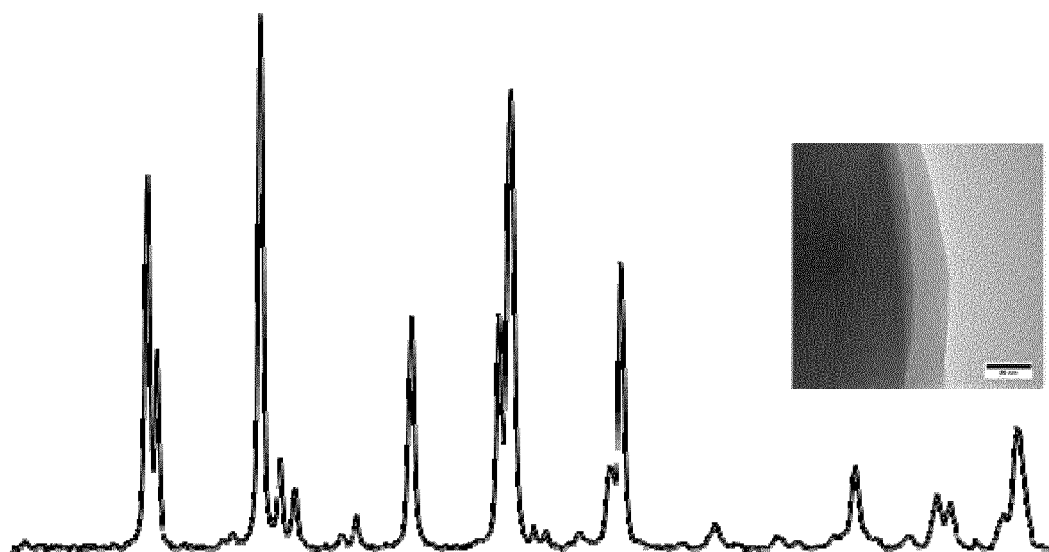
17. Matériau composite de formule $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$, caractérisé en ce
5 qu'il est obtenu à partir d'un matériau composite de phosphate de vanadium et de carbone de formule VPO_4/C tel que défini dans la revendication 13 ou 14 ou obtenu selon un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

18. Matériau composite selon la revendication 17, caractérisé en ce
10 qu'il présente les paramètres de maille suivants : $a = 9,0294(2) \text{ \AA}$, $b = 9,0445(2) \text{ \AA}$, $c = 10,7528(2) \text{ \AA}$ dans le système cristallin Amam.

19. Matériau composite de formule $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$, caractérisé en ce qu'il présente les paramètres de maille suivants : $a = 9,0294(2) \text{ \AA}$, $b = 9,0445(2) \text{ \AA}$, $c = 10,7528(2) \text{ \AA}$ dans le système cristallin Amam.

1/5**FIG.1****FIG.2**

2/5**FIG.3****FIG.4**

3/5**FIG.5****FIG.6**

4/5

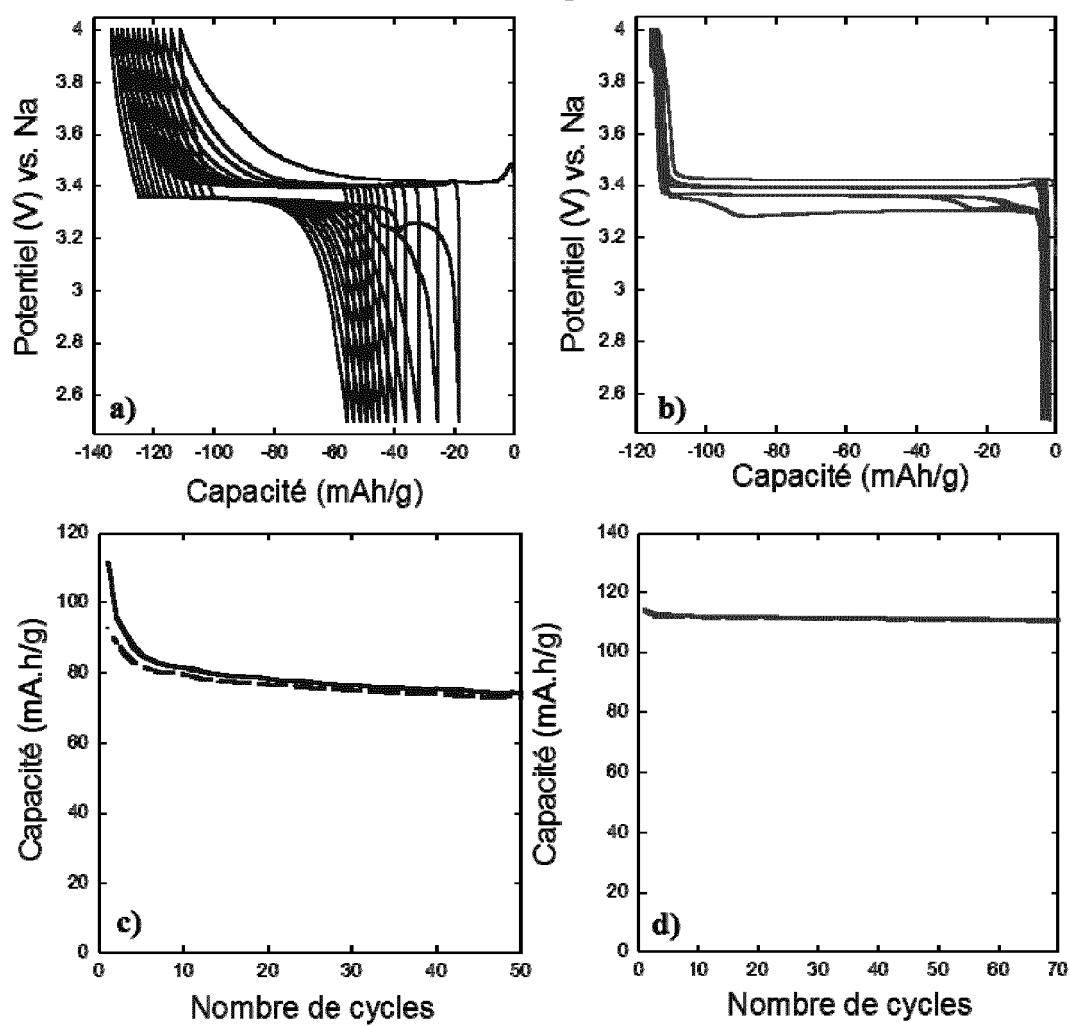


FIG.7

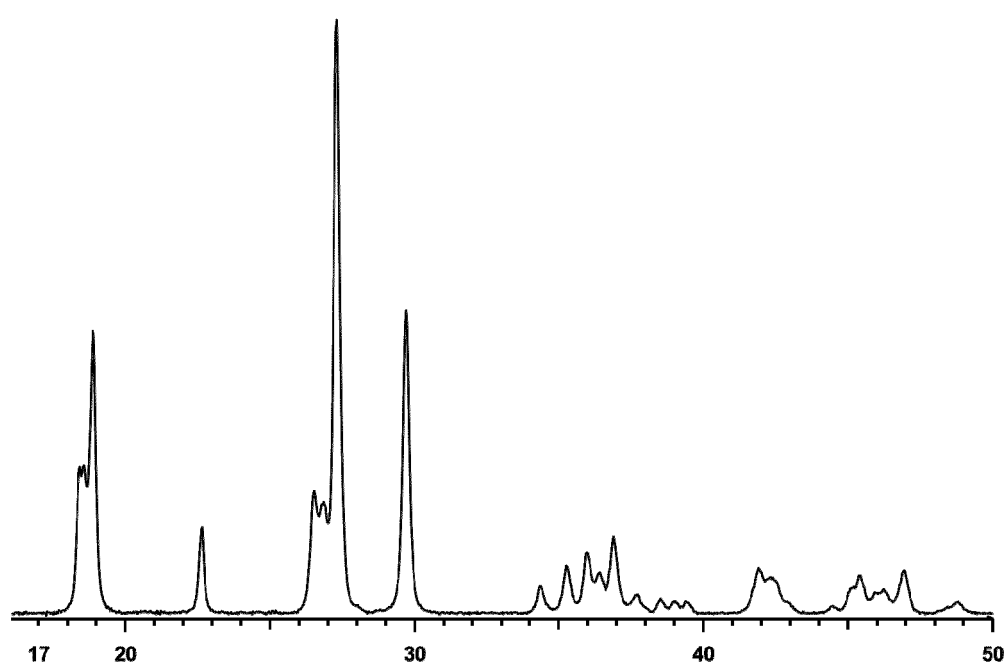
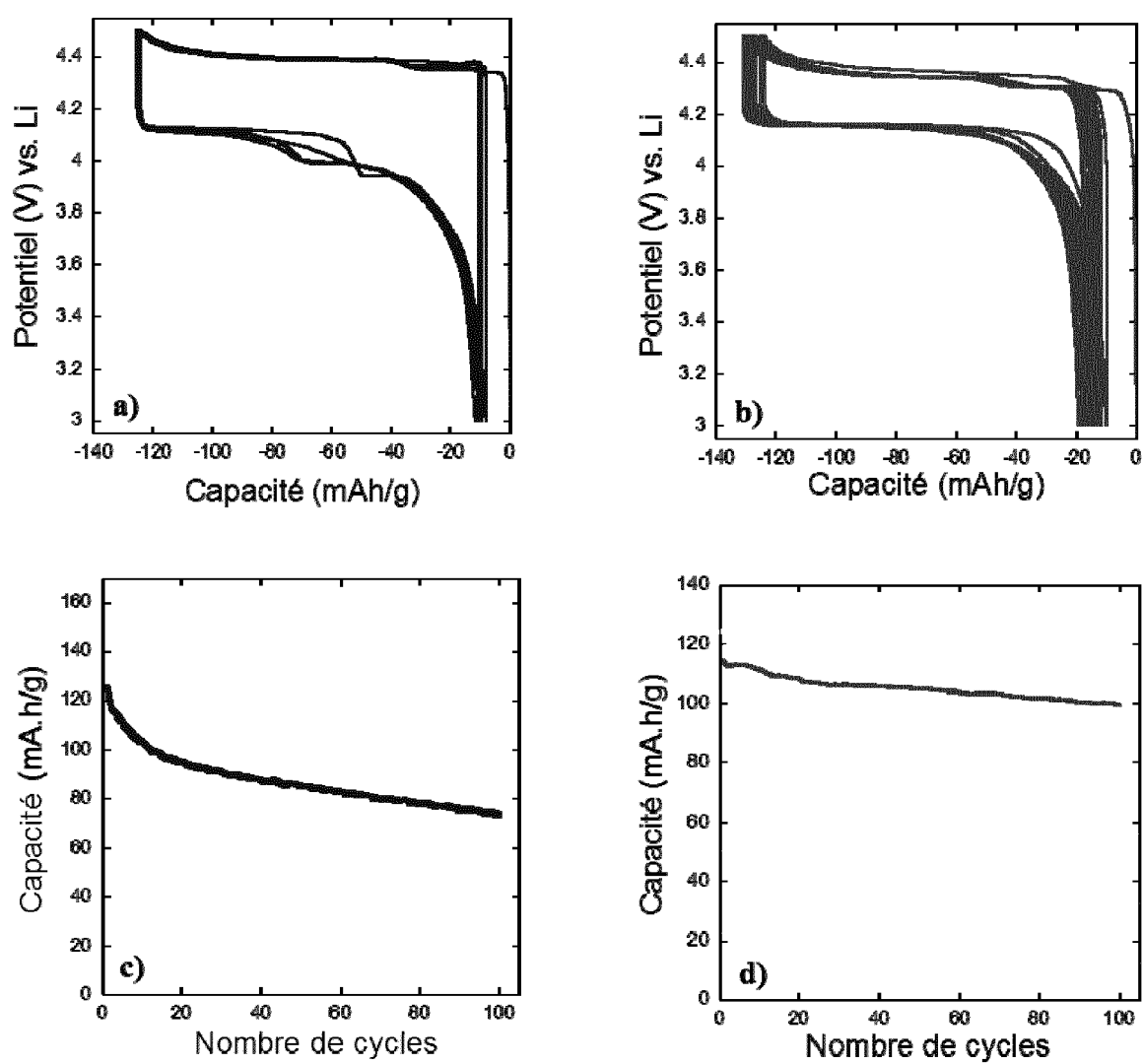


FIG.8

5/5

**FIG.9**



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 835686
FR 1750832

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CN 103 872 324 B (ZHENG JUNCHAO) 24 août 2016 (2016-08-24)	1,3-5,7, 8,11-13, 15,16 6,9,10	C01B25/37 H01M4/04 H01M4/136
Y	* abrégé * * revendications 1-6 * * le document en entier * -----		
X	CN 102 774 821 B (UNIV SICHUAN) 21 mai 2014 (2014-05-21)	1-5,7,8, 11-13,15 6,9,10	
Y	* abrégé * * le document en entier * -----		
X	CN 103 594 716 A (UNIV TIANJIN POLYTECHNIC) 19 février 2014 (2014-02-19) * abrégé * * le document en entier * -----	13,15-17	
X	ZHANG Y ET AL: "Coreshell VP0/C anode materials for Li ion batteries: Computational investigation and solgel synthesis", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 522, 25 janvier 2012 (2012-01-25), pages 167-171, XP028464563, ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2012.01.143 [extrait le 2012-02-04] * alinéas [02.2] - [0004] * * figures 1-7 * ----- -/-	13-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C01B H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 octobre 2017		Marino, Emanuela	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 835686
FR 1750832

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	JUN-CHAO ZHENG ET AL: "Electrochemical Properties of VP0 4 /C Nanosheets and Microspheres As Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, vol. 6, no. 9, 14 mai 2014 (2014-05-14), pages 6223-6226, XP055389730, US ISSN: 1944-8244, DOI: 10.1021/am5016638 * figures 1-4 * * page 6223 - page 6225 * -----	13-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	XIHUI NAN ET AL: "Amorphous VP04/C with the enhanced performances as an anode for lithium ion batteries", JOURNAL OF MATERIMICS, vol. 2, no. 4, 2 novembre 2016 (2016-11-02), pages 350-357, XP055389725, ISSN: 2352-8478, DOI: 10.1016/j.jmat.2016.10.001 * alinéa [experimental] - alinéa [conclusion] * * figures 1-4 * -----	13-16	
X,D	US 2002/192553 A1 (BARKER JEREMY [GB] ET AL) 19 décembre 2002 (2002-12-19) * exemple 1 * * alinéas [0121], [0143] - [0157] * -----	13,15-17	
Y		6,9,10	
E	WO 2017/064189 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; CENTRE NAT DE LA RECH SCIENT [FR]) 20 avril 2017 (2017-04-20) * le document en entier * -----	17-19	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 octobre 2017		Marino, Emanuela	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1750832 FA 835686

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-10-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 103872324 B	24-08-2016	AUCUN	
CN 102774821 B	21-05-2014	AUCUN	
CN 103594716 A	19-02-2014	AUCUN	
US 2002192553 A1	19-12-2002	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 2017064189 A1	20-04-2017	FR 3042313 A1	14-04-2017
		WO 2017064189 A1	20-04-2017