

**Code de distribution interne :**

- (A) [ ] Publication au JO  
(B) [ ] Aux Présidents et Membres  
(C) [X] Aux Présidents

**D E C I S I O N**  
**du 12 septembre 1995**

**N° du recours :** T 0948/93 - 3.4.2  
**N° de la demande :** 89110158.6  
**N° de la publication :** 0345707  
**C.I.B. :** H01M 4/58, H01M 4/48, C01G 51/00  
**Langue de la procédure :** FR

**Titre de l'invention :**

Procédé de fabrication d'un matériau cathodique pour  
générateur secondaire à anode de lithium et application dudit  
matériau

**Demandeur/Titulaire du brevet :**

SAFT (inscrite au Registre du Commerce sous le  
numéro 343 588 737)

**Opposant :**

-

**Référence :**

-

**Normes juridiques appliquées :**

CBE Art. 123(2), 54, 56

**Mot-clé :**

"Modifications - extension de l'objet de la demande (non)"  
"Nouveauté (oui)"  
"Activité inventive (oui)"

**Décisions citées :**

-

**Exergue :**

-

N° du recours : T 0948/93 - 3.4.2

**D E C I S I O N**  
**de la Chambre de recours technique 3.4.2**  
**du 12 septembre 1995**

**Requérant :** SAFT (inscrite au Registre du Commerce sous le  
numéro 343 588 737)  
156 avenue de Metz  
F - 93230 Romainville (FR)

**Mandataire :** Weinmiller, Jürgen  
Lennéstr. 9  
Postfach 24  
D - 82336 Feldafing (DE)

**Décision attaquée :** Décision de la division d'examen de l'Office européen  
des brevets du 7 juin 1993 par laquelle la demande de  
brevet n° 89 110 158.6 a été rejetée conformément aux  
dispositions de l'article 97(1) CBE.

**Composition de la Chambre :**

**Président :** E. Turrini  
**Membres :** C. Black  
M. Lewenton

## **Exposé des faits et conclusions**

I. Le requérant (demandeur) a formé un recours contre la décision de la Division d'examen relative au rejet de la demande de brevet n° 89 110 158.6 (numéro de publication 0 345 707).

La Division d'examen était parvenue à la conclusion que la demande ne satisfaisait pas aux conditions prévues par les articles 52(1) et 56 CBE, eu égard aux documents de l'art antérieur suivants :

(D1) EP-A-0 017 400 et

(D4) EP-A-0 205 856.

II. Au cours de la procédure de recours, la Chambre a tenu compte des documents ultérieurs suivants :

(D2) EP-A-0 243 926,

(D3) US-A-4 567 031 et

(D5) J. Am. Chem. Soc., 76 (1954), pages 1499 à 1503,  
L.D. Dyer et al, Alkali Metal-Nickel Oxides of  
the Type  $MNiO_2$ .

III. Le requérant a requis l'annulation de la décision attaquée et la délivrance d'un brevet sur la base des documents suivants :

**- Revendications :**

N° : 1 à 4 produites avec lettre du 7 août 1995,  
la revendication 2 étant modifiée  
conformément au résultat de l'entretien du  
29 août 1995,

- **Description** :

Pages : 1 et 2 produites avec lettre du  
7 août 1995,

Pages : 3 à 16 telles que déposées originalement,  
les pages 14 et 16 étant modifiées  
conformément au résultat de l'entretien du  
29 août 1995 et selon le P.S. de la lettre  
du 5 octobre 1992 respectivement,

- **Dessins** :

Feuilles : 1/10 à 10/10 telles que déposées  
originalement.

IV. Le libellé des revendications 1 à 4 est le suivant :

- "1. Procédé de fabrication d'un matériau cathodique pour générateur électrochimique secondaire à anode de lithium, matériau répondant à la formule  $\text{Li}_y\text{Ni}_{2-y}\text{O}_2$ , caractérisé par le fait que, pour obtenir des valeurs  $0.93 < y < 1.22$ , on mélange sous forme pulvérulente de l'oxyde de nickel NiO et de l'hydroxyde de lithium hydraté  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , ce dernier étant en léger excès par rapport aux proportions équimolaires  $\text{LiOH}/\text{NiO}$ , et on chauffe à l'air le mélange à une température comprise entre  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ .
  
2. Procédé de fabrication d'un matériau cathodique pour générateur électrochimique secondaire à anode de lithium, matériau répondant à la formule  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , caractérisé par le fait que, pour obtenir des valeurs  $0.09 < x < 0.5$ , on mélange sous forme pulvérulente de l'oxyde de nickel NiO de l'hydroxyde de lithium hydraté  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  et de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , et on chauffe à l'air le

mélange à une température comprise entre 600°C et 800°C.

3. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le chauffage est réalisé en deux phases successives avec une phase intermédiaire d'homogénéisation du mélange.
4. Application du matériau obtenu à l'aide du procédé selon l'une des revendication précédentes à une électrode positive de générateur électrochimique secondaire dont l'anode est à base de lithium ou des ses alliages avec d'autres métaux et dont l'électrolyte comporte un solvant choisi parmi les esters, les sulfones et les nitriles, seuls ou en mélange, et un soluté choisi parmi  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiPF}_6$ , seuls ou en mélange."

V. Le requérant a développé les arguments suivants :

En ce qui concerne le composé  $\text{Li}_y\text{Ni}_{2-y}\text{O}_2$ , l'art antérieur le plus proche est défini par D1 qui divulgue un procédé de fabrication de  $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{1.15}\text{O}_2$  selon lequel de la poudre de nickel et  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  sont chauffés sous oxygène à 750°C. D1 ne donne pas d'indications permettant à l'homme de l'art d'obtenir un produit plus proche de  $\text{LiNiO}_2$ . Les résultats des essais effectués montrent clairement que la méthode de D1 et celle revendiquée ne peuvent pas être considérées comme équivalentes.

En se référant au composé  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , D4 indique de manière générale qu'un oxyde composite de formule  $\text{A}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$  peut être réalisé par chauffage à l'air d'un mélange des oxydes, hydroxydes, carbonates, nitrates ou des sels des

métaux A, M et N. Dans tous les exemples de fabrication D4 choisit le carbonate de lithium, le mélange étant calciné à 650°C pendant 5 heures, puis chauffé à 850°C pendant 12 heures. L'homme de l'art qui lit D4 est donc incité à utiliser le carbonate de lithium au lieu de l'hydroxyde de lithium hydraté selon l'invention et à réaliser un traitement thermique à une température supérieure à celle qui est indiquée dans la revendication 2.

D2, comme D4, propose de partir de carbonates de lithium, de nickel et de cobalt. Les observations à propos de D4 valent également pour D2.

### **Motifs de la décision**

1. Le recours répond aux conditions énoncées aux articles 106, 107 et 108 et à la règle 64 CBE; il est donc recevable.
2. *Modifications (article 123(2) CBE)*
  - 2.1 La revendication 1 diffère essentiellement de la revendication 1 initiale se référant au cas  $\text{Li}_y\text{Ni}_{2-y}\text{O}_2$  en ce qu'elle comprend les caractéristiques suivantes :
    - y est compris entre les valeurs 0.93 et 1.22,
    - de l'hydroxyde de lithium hydraté  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  est utilisé, et
    - l'hydroxyde de lithium hydraté est en léger excès par rapport aux proportions équimolaires  $\text{LiOH}/\text{NiO}$ .

En ce qui concerne l'intervalle  $0.93 < y < 1.22$ , le requérant argumente dans sa lettre du 25 avril 1995 (cf. page 2) que la valeur  $y=0.93$  se déduit directement de l'exemple I de la demande dans la version initiale qui se réfère au cas  $\text{Li}_y\text{Ni}_{2-y}\text{O}_2$ . En effet, l'analyse chimique du matériau obtenu montre que le nombre d'oxydation  $n$  du nickel est 2.87 (cf. le Tableau I) dont on obtient  $y=0.93$ ,  $y$  et  $n$  étant reliés par la relation  $y=(2n-4)/(n-1)$ .

La relation entre  $y$  et le nombre d'oxydation  $n$  du nickel peut être facilement déduite par l'homme du métier en vertu de ses connaissances techniques à partir de la formule chimique du composant considéré. Bien qu'on n'obtienne pas exactement  $y=0.93$ , mais plutôt  $y=0.9304812\dots$ , si l'on substitue  $n=2.87$  dans ladite relation, la valeur  $y=0.93$  peut néanmoins être considérée comme divulguée implicitement dans ledit exemple I, compte tenu du fait que les valeurs indiquées dans la divulgation initiale sont données seulement avec une précision de deux chiffres décimales.

En outre, dans la préparation selon l'exemple I d'un matériau de type  $\text{Li}_y\text{Ni}_{2-y}\text{O}_2$  qui se rapproche à la phase  $\text{LiNiO}_2$ , on a  $y=0.93$  si on part d'un mélange  $\text{NiO}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  dans des proportions stoechiométriques équimolaires et  $y > 0.93$ , mais en tout cas  $y < 1.22$  conformément à la revendication 1 originale, si on a un excès de lithine au départ (cf. page 4, lignes 15 à 17, de la demande telle que déposée).

Donc, l'intervalle  $0.93 < y < 1.22$  pour le  $\text{Li}_y\text{Ni}_{2-y}\text{O}_2$  en combinaison avec le fait que l'hydroxyde de lithium hydraté est en léger excès par rapport aux proportions

équimolaires LiOH/NiO, fait partie de la divulgation initiale.

En ce qui concerne la caractéristique selon laquelle de l'hydroxyde de lithium hydraté LiOH.H<sub>2</sub>O est utilisé, elle est divulguée dans la revendication 3 initiale.

2.2 La revendication 2 diffère essentiellement de la revendication 1 initiale se référant au cas LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> en ce que de l'hydroxyde de lithium hydraté LiOH.H<sub>2</sub>O est utilisé, cette caractéristique correspondant à la revendication 3 initiale.

2.3 Les revendications 3 et 4 correspondent respectivement aux revendications 2 et 4 telle qu'elles ont été déposées.

2.4 Le texte de la description a été modifié afin d'être harmonisé avec le texte des revendications et de citer le document D1 conformément à la règle 27(1)(b) CBE. A cette occasion, on n'a pas introduit des éléments dépourvus de base dans la demande initiale.

2.5 Par conséquent, la demande n'a pas été modifiée de manière que son objet s'étende au-delà du contenu de la demande telle qu'elle a été déposée (article 123(2) CBE).

### 3. *Nouveauté (article 54 CBE)*

3.1 Le document D1 décrit un procédé de fabrication d'un matériau cathodique pour générateur électrochimique (cf. page 1, lignes 2 à 4), matériau répondant à la formule A<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub>, A étant Li, Na ou K, M étant un métal

transitoire,  $x$  et  $y$  satisfaisant aux conditions  $x < 1$  et  $y \approx 1$  (cf. la revendication 1). Dans la revendication 4 on se réfère au cas  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ,  $M$  étant Co ou Ni,  $x \leq 0.8$  et  $y \approx 1$ . En particulier, le matériau  $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{1.15}\text{O}_2$  est décrit dans l'exemple 2 à page 6.

Selon l'exemple 2, un mélange d'hydroxyde de lithium hydraté  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  et de poudre de nickel est chauffé sous oxygène à  $750^\circ\text{C}$  pendant 12 heures; ensuite, après un broyage, on opère une nouvelle cuisson (cf. page 6, lignes 25 et 26).

Le procédé selon la revendication 1 se distingue donc de celui connu de D1 (cf. l'exemple 2) par les caractéristiques suivantes :

- (i)  $y$  est compris entre 0.93 et 1.22,
- (ii) on part de l'oxyde de nickel  $\text{NiO}$ ,
- (iii) on chauffe à l'air, et
- (iv) l'hydroxyde de lithium hydraté est en léger excès par rapport aux proportions équimolaires  $\text{LiOH}/\text{NiO}$ .

3.2 Des oxydes composites de formules  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$  et  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ , qui correspondent aux cas  $x=0,4$  et  $x=0,2$  dans la revendication 2, sont connus du document D2, lesdits oxydes étant utilisés comme matériaux cathodiques pour générateur électrochimique à anode de lithium (cf. la revendication 1 et page 14, lignes 5 à 25).

Selon le procédé de fabrication, on part d'un mélange de carbonates de lithium, nickel et cobalt sous forme pulvérulente dans le rapport stoechiométrique voulu et

l'on chauffe à l'air à une température de 900°C pendant 5 heures.

Le procédé selon la revendication 2 se distingue donc de celui connu de D2 par les caractéristiques suivantes :

- (k) on part de l'hydroxyde de lithium, de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de cobalt et
- (kk) on chauffe à une température comprise entre 600°C et 800°C.

3.3 Le document D3 décrit un procédé de fabrication d'un matériau cathodique pour générateur électrochimique, matériau répondant à la formule  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ , M étant Co ou Ni et Ni, x, y et z satisfaisant aux conditions  $0.1 < x < 1.1$ ,  $1.1 > y > 0.1$  et  $1.9 < z < 2.1$  (cf. page 1, lignes 5 à 10, et la revendication 1). En particulier, un oxyde composite de formule  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$  est mentionné dans l'exemple 2.

Selon le procédé de fabrication, on part d'une solution des sels solubles de lithium, cobalt et éventuellement nickel, en particulier nitrates, oxalates ou acétates, les constituants étant dans un rapport stoechiométrique voulu, on concentre la solution, on fait cristalliser un sel composé des métaux utilisés et on fait calciner le sel composé dans un four à circulation d'air à une température comprise entre 400°C et 500°C pendant 1 à 4 heures, l'oxyde composite étant ainsi formé.

Le procédé selon la revendication 2 se distingue donc de celui connu de D3 par les caractéristiques suivantes :

- (j) x est compris entre 0.09 et 0.5,

(jj) on part de l'hydroxyde de lithium, de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de cobalt sous forme pulvérulente et

(jjj) on chauffe à une température comprise entre 600°C et 800°C.

3.4 L'objet des revendications 1 et 2 est donc considéré comme nouveau au sens de l'article 54 CBE.

Le procédé de fabrication du matériau cathodique étant nouveau, l'application du matériau obtenu à l'aide d'un tel procédé (cf. la revendication 4) ne peut être que nouvelle.

Par conséquent, l'objet de la revendication 4 est aussi nouveau.

4. *Activité inventive (article 56 CBE)*

4.1 En ce qui concerne le procédé selon la revendication 1, le document D1 est considéré comme l'état de la technique le plus proche.

Le requérant fait remarquer dans le mémoire du 5 octobre 1993 (cf. page 2 et l'annexe I) que D1 décrit un procédé analogue au procédé mentionné dans la fiche JCPDS n° 9-63 de 1991 relative à  $\text{LiNiO}_2$ , qui fait référence au document D5 correspondant à l'article de L.D. Dyer et al. cité dans la description telle que déposée à page 1, lignes 16 à 19. Cette méthode de synthèse a le désavantage d'opérer sous oxygène et permet de préparer seulement de petites quantités de produit (cf. la description initiale, page 1, lignes 24 et 25).

En partant du procédé connu de D1 (cf. l'exemple 2), le problème à résoudre par l'invention est donc de proposer un procédé, plus simple à mettre en oeuvre, pour fabriquer une plus grande quantité du composé en question (cf. la description initiale, page 1, lignes 28 à 30).

Le problème est résolu par les caractéristiques (ii), (iii) et (iv). L'intervalle (i), en revanche, contribue à définir le matériau cathodique fabriqué et doit être considérée conjointement avec la caractéristique (iv). En effet, de l'exemple I de la description on peut déduire (cf. le point 2.1 ci-dessus) que pour obtenir une valeur de  $y$  supérieure à 0.93, mais en tout cas inférieure à 1.22 conformément à la revendication 1 originale, il faut prévoir un excès de lithine au départ qui compense la légère volatilisation qui a lieu au cours du chauffage.

En ce qui concerne les caractéristiques (ii) et (iii), le requérant, dans le mémoire du 5 octobre 1993 (cf. pages 3 et 4) allègue que l'homme du métier ne peut pas choisir librement entre l'utilisation de l'oxyde de nickel dans une atmosphère d'air (selon l'invention) d'une part, et l'utilisation de nickel métallique dans une atmosphère oxydante (selon D1) d'autre part. A l'appui de cette thèse il a fourni des essais, dont l'essai n° 1 fourni avec la motivation du recours du 5 octobre 1993 et l'essai n° 3 fourni avec la lettre du 25 avril 1995 sont particulièrement significatifs.

Selon l'essai n° 1 un mélange de Ni métallique et  $\text{LiOH.H}_2\text{O}$  dans une proportion équimolaire est chauffé à  $750^\circ\text{C}$  pendant 6 heures sous courant d'oxygène. On

obtient un solide A avec 73.3% de Ni. Le diagramme de diffraction X effectué sur la poudre de ce solide montre la présence de NiO et  $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$ . Le solide A ne contient pas de  $\text{LiNiO}_2$ .

En revanche, selon l'essai n° 3 un mélange de NiO métallique et  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  dans une proportion équimolaire est chauffé à  $750^\circ\text{C}$  pendant 6 heures sous courant d'oxygène. Un solide B avec 61% de Ni est obtenu, dont le diagramme de diffraction X montre la présence de  $\text{LiNiO}_2$  seul.

Il apparaît donc que la méthode connue de D1 et celle suivant la revendication 1 ne sont pas équivalentes.

Dans D1 on ne trouve aucun élément qui puisse inciter l'homme du métier à modifier la méthode connue selon l'invention afin de résoudre le problème posé. De plus, une combinaison éventuelle de D1 avec un autre document cité ne permettrait non plus d'obtenir le procédé conforme à la revendication 1.

A ce propos, le document D4 décrit un générateur secondaire dont la cathode est constituée par un oxyde composite de formule  $\text{A}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ , A étant un métal alcalin, de préférence Li, M étant un métal de transition, de préférence Ni ou Co, N étant choisi parmi le groupe formé de Al, In et Sn, x, y et z satisfaisant aux conditions  $0.05 \leq x \leq 1.10$ ,  $0.85 \leq y \leq 1.00$  et  $0.001 \leq z \leq 0.10$  (cf. colonne 4, lignes 1 à 19 et colonne 4, ligne 54 à colonne 5, ligne 31). Ledit oxyde peut être fabriqué par chauffage à l'air d'un mélange des oxydes, hydroxydes, carbonates, nitrates ou des sels des métaux A, M et N à

une température comprise entre 600°C et 950°C pendant 5 à 48 heures (cf. colonne 6, lignes 9 à 18).

L'oxyde composite connu de D4 est différent de celui fabriqué avec le procédé de la revendication 1. La mesure de chauffer à l'air un mélange des oxydes, hydroxydes, carbonates, nitrates ou des sels des métaux A, M et N est vague et se réfère, en tout cas, à la fabrication de l'oxyde  $A_xM_yN_zO_2$  seulement. En outre, le traitement thermique est à une température supérieure à celle indiquée dans la revendication 1.

Par ces motifs, la mesure selon D4 se référant au chauffage à l'air ne rend pas évidente la solution revendiquée de chauffer un mélange contenant de l'oxyde de nickel NiO à l'air au lieu d'un mélange contenant de nickel sous oxygène afin d'obtenir le composé  $LiNiO_2$ .

L'objet de la revendication 1 implique donc une activité inventive au sens de l'article 56 CBE.

- 4.2 En ce qui concerne le procédé selon la revendication 2, il correspond essentiellement au procédé suivant la revendication 1 dans lequel on substitue dans le matériau produit une fraction molaire x de nickel par une fraction molaire x de cobalt en remplaçant de l'oxyde de nickel par de l'oxyde de cobalt. De toute façon, il est essentiel de partir d'un mélange de NiO,  $LiOH.H_2O$  et  $Co_2O_3$  qu'il faut chauffer à l'air à une température comprise entre 600°C et 800°C.

Le document D2 peut être considéré comme l'état de la technique le plus proche. Dans ce document on ne trouve aucune incitation ni à utiliser un mélange d'oxydes au

lieu du mélange de carbonates, ni à chauffer à une température comprise entre 600°C et 800°C au lieu de la température de 900°C. De plus, les carbonates ne peuvent pas être considérées comme équivalentes aux oxydes utilisés dans l'invention dans le but d'obtenir le matériau répondant à la formule  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ .

Une combinaison éventuelle de D2 avec un autre document cité ne permettrait non plus d'obtenir le procédé conforme à la revendication 2.

En particulier, D3 s'éloigne de D2 en ce qu'il enseigne d'utiliser d'autres matériaux de départ, à savoir des sels solubles contenant de l'oxygène, en particulier des nitrates, oxalates ou acétates, et de chauffer à une température différente.

En ce qui concerne D4, les observations faites ci-dessus à propos de la revendication 1 valent également.

L'objet de la revendication 2 implique donc une activité inventive au sens de l'article 56 CBE.

- 4.3 Le procédé de fabrication du matériau cathodique selon les revendications 1 et 2 étant inventif, l'application du matériau obtenu à l'aide d'un tel procédé (cf. la revendication 4) ne peut être qu'inventif.

L'objet de la revendication 4 implique aussi une activité inventive.

5. Par conséquent, l'objet des revendications indépendantes 1, 2 et 4 est brevetable, de même que celui de la

revendication 3 du fait de son rattachement aux revendications 1 et 2.

## **Dispositif**

**Par ces motifs, il est statué comme suit :**

1. La décision attaquée est annulée.
2. L'affaire est renvoyée à l'instance du premier degré afin de délivrer un brevet dans la version suivante :
  - **Revendications :**  
N° : 1 à 4 produites avec lettre du 7 août 1995, la revendication 2 étant modifiée conformément au résultat de l'entretien du 29 août 1995,
  - **Description :**  
Pages : 1 et 2 produites avec lettre du 7 août 1995,  
Pages : 3 à 16 telles que déposées originalement, les pages 14 et 16 étant modifiées conformément au résultat de l'entretien du 29 août 1995 et selon le P.S. de la lettre du 5 octobre 1992 respectivement,
  - **Dessins :**  
Feuilles : 1/10 à 10/10 telles que déposées originalement.

Le Greffier :

Le Président :

P. Martorana

E. Turrini