

⑤④ PROCÉDE D'OBTENTION DE (NANO)PARTICULES MINÉRALES ENROBÉES DE CARBONE.

②② Date de dépôt : 25.01.18.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *BRGM Etablissement public à caractère industriel et commercial* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 26.07.19 Bulletin 19/30.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 03.01.20 Bulletin 20/01.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : BETELU STEPHANIE, IGNATIADIS IOANNIS et SERON ALAIN.

⑦③ Titulaire(s) : BRGM Etablissement public à caractère industriel et commercial.

⑦④ Mandataire(s) : LLR.



Domaine de l'invention

La présente invention porte sur l'obtention d'un matériau composite comprenant des (nano)particules minérales enrobées de particules de carbone, dans le but par exemple de conférer à ces (nano)particules minérales des propriétés électrochimiques améliorées.

Etat de la technique

Il a déjà été proposé, dans Ravet et al., J. Power Sources, 97, 503, 2001, un procédé d'enrobage de (nano)particules de LiFePO_4 par du carbone, pour l'utilisation de ces (nano)particules enrobées dans des cathodes de piles au lithium. Le procédé comporte une étape de mise en contact d'une poudre de (nano)particules de LiFePO_4 avec une solution de précurseurs de carbone (sucrose, acétate de cellulose ou d'hydrocarbures polycycliques modifiés). Le mélange ainsi constitué est séché, puis chauffé à 700°C sous atmosphère d'argon. Un tel procédé n'est applicable qu'à des espèces minérales stables à cette température élevée et peut être complexe et relativement onéreux à mettre en place.

Des espèces minérales se prêtant peu à un tel procédé sont les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs). Les HDLs sont des matériaux de type argiles anioniques, analogues de matériaux naturels. Leur structure est basée sur la structure en couches de la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) dans laquelle une partie des cations bivalents est substituable par des cations trivalents. Les cations bivalents mis en jeu sont par exemple $\text{Mg}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ et $\text{Zn}(\text{II})$. Les cations trivalents mis en jeu sont par exemple $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{III})$ et $\text{Co}(\text{III})$. Cette substitution conduit à un excès de charges positives dans le feuillet, ou couche brucitique, qui est compensé par la présence d'anions interfoliaires échangeables. Les HDLs ou les minéraux de structure similaire possèdent une affinité pour des espèces anioniques, affinité qui dépend en particulier de la charge de l'anion : les anions carbonates CO_3^{2-} sont parmi ceux qui possèdent la plus forte affinité pour ces structures. En exploitant de telles propriétés, il a déjà été proposé dans la demande de brevet WO 2007/057570 de capturer du CO_2 présent dans un flux de gaz.

Description de l'invention

L'invention permet de préparer un matériau composite comprenant des (nano)particules minérales enrobées de carbone. Ces (nano)particules minérales peuvent être de nature chimique variée, y compris des (nano)particules minérales subissant une décomposition thermique pour des températures inférieures à 700°C , et pour lesquelles l'utilisation du procédé de Ravet *et al.* (2001) n'est pas adaptée.

Selon un aspect de l'invention le matériau composite comprenant des (nano)particules minérales enrobées de carbone présente une structure poreuse, avantageusement régulière, particulièrement adaptée à des utilisations dans le domaine de l'électrochimie.

5 Ainsi, l'invention a pour objet un procédé de synthèse d'un matériau composite comprenant des (nano)particules minérales enrobées de carbone, à partir d'un gel mixte organique – minéral, ledit gel comprenant au moins des (nano)particules minérales et un précurseur de carbone. Ledit procédé comprend une étape de traitement thermique, de préférence une étape de pyrolyse du précurseur de carbone.

10 On entend par le terme de « particule » un fragment de matière solide individualisé et qui ne peut être subdivisé facilement par les procédés usuels de séparation.

On entend par (nano)particules, des objets qui sont des particules et peuvent être, en particulier, des particules de tailles nanométriques.

15 On entend par le terme de « gel » un réseau tridimensionnel de solides dilués dans un liquide.

On entend par l'expression « gel mixte organique - minéral » un gel comprenant une suspension de (nano)particules minérales solides dispersées dans un gel comprenant ledit précurseur de carbone.

20 On entend par l'expression « précurseur de carbone », ou source carbonée, des molécules non élémentaires comprenant, outre des atomes de carbone, d'autres atomes, et qui peuvent, suite à une ou des réaction(s), être converties en carbone élémentaire.

25 On entend par le terme de « pyrolyse » la décomposition chimique d'une matière sous l'action de la chaleur, effectuée dans un environnement dépourvu d'oxygène ou en atmosphère pauvre en oxygène ou opérant à une température à laquelle les phénomènes de combustion (c'est-à-dire l'oxydation exothermique des gaz, des liquides ou des solides produits par la décomposition thermique) ne peuvent intervenir. Dans le procédé selon l'invention, la pyrolyse permet de décomposer le précurseur de carbone en carbone élémentaire.

30 Les (nano)particules minérales peuvent être de nature variée et d'origine naturelle ou synthétique. Par exemple elles peuvent être des oxydes ou des oxydes mixtes, comme par exemple des (nano)particules de triphylite et/ou de LiFePO_4 , des (nano)particules d'oxyde de cerium CeO_2 , des (nano)particules de cérium dopées ($\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$), des minéraux argileux et de façon avantageuse, des minéraux lamellaires anioniques ou cationiques présentant un ou plusieurs élément(s) à valences multiples non nulles. De façon avantageuse, les (nano)particules minérales sont des (nano)particules d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs). Ces HDLs

35

peuvent être du type Mg/Al-Fe ou Mg/Fe, et préférentiellement du type Mg/Fe 4/2, Mg/Fe 6/2, Mg/Fe 8/2.

La taille des (nano)particules minérales peut être de l'ordre de 10mm à 10nm, avantageusement de 100µm à 50nm et plus particulièrement de 5µm à 50nm. La distribution en taille de ces (nano)particules est avantageusement homogène, c'est-à-dire que le diamètre des (nano)particules varie au maximum de 50 % par rapport au diamètre moyen de la population de (nano)particules, préférentiellement de 20 %, encore plus préférentiellement de 10 %.

Pour des (nano)particules dont le diamètre moyen est supérieur à 1 µm, ou plus précisément de 5 µm, en particulier pour des (nano)particules de HDL telles qu'élaborées pour la mise en œuvre dans ce procédé, le contrôle de la dispersion de la taille des (nano)particules minérales peut être réalisé par granulométrie laser. Pour des particules de diamètre inférieur ou égal à 1 µm, le contrôle peut être effectué par microscopie électronique.

De façon alternative, l'étape de synthèse comprend une étape d'obtention d'une suspension homogénéisée de (nano)particules minérales dispersées dans un liquide.

De préférence, le liquide est un solvant du précurseur de carbone.

De façon avantageuse, le précurseur de carbone est capable de gélification lorsque mis en présence avec un liquide. Ainsi le précurseur de carbone peut être avantageusement un polysaccharide tel que l'agarose, l'amidon, la chitine, la gomme de guar, l'alginate, le sucrose, l'acétate de cellulose, la pectine, une protéine ou un mélange de protéines telle que la gélatine, ou un mélange de ceux-ci.

La viscosité du gel peut varier mais de préférence celle-ci peut être suffisamment élevée pour que le gel mixte organique – minéral ne coule pas dans des conditions normales de température et de pression. Plus avantageusement, la viscosité du gel mixte est suffisamment élevée pour qu'il ne se déforme pas par simple action de la gravité. Le gel mixte organique – minéral est un gel dans lequel les (nano)particules minérales en suspension sont préférentiellement réparties de façon homogène dans le gel, c'est à dire que les (nano)particules minérales sont réparties de façon sensiblement identique dans tout le volume du gel ainsi obtenu. Elle dépend du rapport entre la taille des (nano)particules minérales et celle des particules de carbone. Les particules de carbone peuvent être des (nano)particules. Cette homogénéité peut être contrôlée par analyse par microscopie électronique à balayage, en particulier par la technique des électrons rétrodiffusés ou par cartographie EDS.

35

Pour chaque précurseur de gel, le domaine préférentiel de températures de traitement thermique peut être déterminé par thermogravimétrie. Le thermogramme qui

en résulte peut permettre de déterminer une gamme de températures optimales de décomposition du précurseur des particules de carbone, préférentiellement une gamme de températures permettant de décomposer le précurseur avec un rendement compris entre 80 et 100%, plus préférentiellement une gamme de températures permettant de décomposer le précurseur avec un rendement compris entre 90 et 100% et plus préférentiellement, une gamme de températures conduisant à la décomposition totale du précurseur en particules de carbone minéral. Cette méthode de détermination fait également partie de l'invention.

Pour chaque minéral mis en œuvre, la température maximale de traitement thermique peut être déterminée par la limite de stabilité dudit minéral qui peut être déterminée par thermogravimétrie en suivant les phénomènes de décomposition dudit minéral. Cette méthode est également un objet de l'invention. A cette température peut être retranché 5°C, préférentiellement 10°C et plus préférentiellement 15°C, du domaine de stabilité afin de garantir la préservation dudit minéral (i) des (nano)particules minérales mises en œuvre dans ledit procédé ou (ii) d'un précurseur des (nano)particules minérales mises en œuvre, par la suite, dans les processus électrochimiques. On entend par précurseur de (nano)particules minérales, tout minéral qui, mis en suspension dans un électrolyte conduit (i) à la formation d'un minéral d'intérêt à mettre en œuvre dans les processus électrochimiques ou (ii) à la régénération du minéral mis en œuvre dans le dit procédé d'enrobage et décomposé par voie thermique. Le cas cité (i) correspond, par exemple, à la mise en œuvre dans ledit procédé d'oxydes mixtes amorphes qui, introduits dans un électrolyte, permettent l'obtention de HDLs, comme par exemple des (nano)particules d'oxydes mixtes amorphes $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{O}_7$ qui, introduites dans un tampon $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ à pH 10 permettent l'obtention de HDLs de type $\text{Mg}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}, 4\text{H}_2\text{O}$. Le cas cité (ii) correspond, par exemple, à la mise en œuvre dans ledit procédé de (nano)particules de HDLs, comme par exemple des (nano)particules de $\text{Mg}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}, 4\text{H}_2\text{O}$ qui, par traitement thermique supérieur à 250°C se décomposent en oxyde mixte amorphe $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{O}_7$ et qui, mis en solution dans un électrolyte, comme par exemple, $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ à pH 10 permettent la régénération des HDLs de type $\text{Mg}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}, 4\text{H}_2\text{O}$, comme décrit dans la demande PCT WO2006090069.

De façon générale, la température de traitement thermique du gel mixte organique – minéral résulte d'un compromis entre (i) la décomposition du précurseur carboné telle que décrite préalablement et le domaine de stabilité thermique des (nano)particules minérales mises en œuvre, ou bien entre (ii) la décomposition du précurseur carboné telle que décrite préalablement et le domaine de stabilité thermique d'un précurseur des (nano)particules minérales mises en œuvre, par la suite, dans les processus

électrochimiques.

Il est à noter que le choix du précurseur des particules de carbone minéral peut être conditionné par le domaine thermique de stabilité des (nano)particules minérales traitées dans la mesure où les températures du domaine doivent permettre la
 5 décomposition totale ou partielle du précurseur carboné, tel que décrit précédemment. La recherche du meilleur compromis est laissée à l'appréciation de l'utilisateur en fonction de l'application visée. De façon préférentielle, la température de traitement thermique du gel mixte organique – minéral doit permettre la décomposition totale ou partielle du précurseur carboné en particules minérales de carbone, en adéquation
 10 avec (i) le domaine de stabilité des (nano)particules minérales ou (ii) des précurseurs des (nano)particules minérales.

Lors de l'utilisation d'agarose, de façon préférentielle, le traitement thermique, tel qu'un chauffage, est conduit entre 260°C et 500°C pour aboutir à une décomposition totale du précurseur carboné.

15

Lors de l'utilisation de (nano)particules minérales de HDLs associées à un précurseur carboné de type agarose, de façon préférentielle, le traitement thermique est effectué à une température allant de 180°C à 450°C, plus préférentiellement de 190 à 350 °C, et encore plus préférentiellement à une température allant de 280°C à 300°C.
 20 Cette température peut être maintenue pendant une durée comprise entre 2 et 12 heures, idéalement 4 heures. Dans le cas de l'utilisation de (nano)particules minérales de HDLs associées à un précurseur carboné de type agarose, et plus particulièrement des HDLs, $\text{Mg}_6\text{Fe}(\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}, 4\text{H}_2\text{O})$ la température peut être élevée jusqu'à une température comprise entre 280°C et 300°C permettant l'obtention d'un oxyde
 25 mixte amorphe stable ($\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{O}_9$). Dans le cas plus particulièrement des HDLs, $\text{MgFe}(6/2)$, cette température peut être avantageusement inférieure à 280°C, afin de prévenir la décomposition thermique des HDLs en oxydes mixtes. Une température allant de 250 à 275°C pourrait également permettre la décomposition par traitement thermique du gel conduisant à la formation de carbone minéral. Cependant cette étape devrait
 30 alors être prolongée. La durée de traitement irait préférentiellement de 2 à 12 heures, plus préférentiellement de 3 à 5 heures.

Alternativement, le traitement thermique est effectué à une température allant de 180°C à 450°C, préférentiellement de 190 à 350 °C, encore plus préférentiellement de
 35 280 à 300°C, et plus préférentiellement à 300°C.

De façon avantageuse, le traitement thermique est effectué dans un four.

Dans le procédé selon l'invention, l'étape de traitement thermique du gel mixte organique - minéral peut être précédée d'une étape de synthèse du gel mixte organique – minéral. Le mélange du précurseur carboné et des (nano)particules minérales peut être effectué en présence d'un solvant du précurseur carboné et dans des conditions permettant par la suite la gélification.

De manière particulièrement préférée les (nano)particules minérales sont distribuées de manière homogène dans le gel. Pour permettre une telle distribution on peut notamment réaliser le mélange d'une suspension mixte homogénéisée de (nano)particules minérales avec le précurseur de carbone en milieu liquide et la gélification selon une méthode comprenant deux étapes de chauffage successives.

Pour obtenir une telle suspension homogénéisée, les (nano)particules minérales peuvent être dispersées dans un liquide qui peut être le solvant du précurseur carboné. Si ce liquide n'est pas le solvant du précurseur carboné, il sera nécessaire que les deux liquides soient miscibles. Le liquide dans lequel sont dispersées les (nano)particules minérales peut être aqueux ou organique à la condition que l'interaction du solvant avec les (nano)particules minérales permette à la fois l'obtention d'un gel organique à partir du précurseur des particules carbonées et le maintien des propriétés physico-chimiques des solides. Le maintien des propriétés physicochimiques doit être effectif lors de l'étape de mise en contact du solvant et des (nano)particules minérales mais aussi lors de l'étape de traitement thermique. Le traitement thermique doit, en effet, permettre l'évaporation ou la décomposition du solvant à des températures compatibles avec le domaine d'existence des (nano)particules minérales. Le solvant liquide est de préférence de l'eau.

Avantageusement, la suspension homogénéisée est constituée des (nano)particules minérales conservées à l'issue de leur synthèse sous la forme d'une suspension dont la concentration est comprise entre 10g/L et 400g/L de manière à disposer de (nano)particules de solide non agglomérées (présentant de préférence une distribution granulométrique homogène).

La suspension homogénéisée peut aussi être obtenue en mélangeant des (nano)particules minérales (présentant de préférence une distribution granulométrique homogène) et le solvant. Pour aboutir à un mélange de (nano)particules homogénéisé selon un aspect particulièrement préféré de l'invention, le mélange peut être effectué en appliquant, de manière combinée ou séquentielle, au moins :

- un traitement de dispersion des (nano)particules minérales dans le solvant par ultrasons, préférentiellement à 30 Hz, notamment durant 30 minutes, et
- une agitation mécanique, par exemple à l'aide d'un barreau magnétique,

notamment durant 30 minutes.

De façon préférentielle, ces étapes sont appliquées de manière combinée. Ces séquences peuvent être répétées et le nombre de séquences par ultrasons et agitation est de deux à six, par exemple de trois.

- 5 La suspension homogénéisée peut être obtenue aux conditions normales de pression et de température (pression atmosphérique et température ambiante comprise entre 19 et 26°C, environ 20°C).

- De préférence, le mélange de la suspension homogénéisée de (nano)particules minérales dans un solvant avec le précurseur de carbone est effectué au bain-marie à
 - 10 une première température allant de 25 à 60°C, préférentiellement allant de 30 à 50°C, encore plus préférentiellement de 40°C. De préférence, cette première étape de chauffage de la suspension comprenant les (nano)particules minérales est effectuée une fois l'étape d'homogénéisation réalisée. Une fois la première température de mélange obtenue, le précurseur de carbone est introduit et l'ensemble est maintenu
 - 15 sous agitation pour permettre une dispersion suffisante du précurseur de carbone. Avantagusement, l'agitation est maintenue pendant 30 minutes jusqu'à dissolution totale du précurseur carboné.

- Une fois cette première étape de chauffage sous agitation effectuée, la gélification du mélange peut être initiée. Cette gélification peut être effectuée en élevant
 - 20 graduellement, sous agitation, la température du mélange jusqu'à une seconde température au moins égale à 75°C, et préférentiellement jusqu'à 80°C. Préférentiellement, la température à atteindre est inférieure ou égale au point d'ébullition du solvant liquide. L'élévation graduelle de la température peut être effectuée par exemple en augmentant la température par pas successifs de 10°C
 - 25 toutes les 2 minutes. Préférentiellement, la gélification est obtenue par refroidissement jusqu'à la température ambiante de suspension de (nano)particules minérales dans la solution d'agarose.

- Il est possible de débiter une dessiccation partielle du gel mixte en poursuivant le traitement thermique jusqu'à ébullition du bain-marie pendant une durée pouvant
 - 30 s'étendre entre 15 minutes et 1h, ceci afin de favoriser les phénomènes d'évaporation de l'eau contenue dans le gel. Dans ce cas la perte en eau peut atteindre jusqu'à entre 30 et 80% d'eau voire entre 50 et 90%.

- , La dessiccation (partielle ou totale) peut également être complétée ou menée par
 - 35 chauffage dans un four et notamment conjointement à l'étape de traitement thermique (par ex. pyrolyse). Alternativement ou en combinaison l'étape de dessiccation du gel peut être menée par lyophilisation (séchage à froid par sublimation de l'eau) de telle

manière à maintenir un édifice carboné poreux et structuré, préalablement à l'étape de traitement thermique (chauffage). La procédure de lyophilisation est menée après une étape de congélation du gel mixte-organique-minéral. Cette étape est réalisée dans un congélateur à -80°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 12 heures.

- 5 L'étape de lyophilisation peut, par exemple, être réalisée sur une durée comprise entre 2 minutes et 12 heures à -90°C . La procédure de lyophilisation devra être optimisée suivant la puissance du lyophilisateur mis en œuvre.

De façon tout aussi avantageuse, le protocole de dessiccation/traitement thermique peut être mené par traitement sous rayonnement micro-ondes. Cette procédure peut
10 être réalisée par application d'une puissance comprise entre 0.2 et 4 KW pendant une durée comprise entre 2 et 30 minutes, préférentiellement.

L'invention porte également sur le matériau composite comprenant des (nano)particules minérales enrobées de carbone susceptible d'être obtenu par le
15 procédé décrit ci-avant.

Le matériau composite, comprenant des (nano)particules minérales enrobées de carbone, au sens de l'invention, est par exemple caractérisé par une distribution homogène du carbone et des éléments constituant la particule minérale. Ceci peut par exemple, être mis en évidence, par une cartographie élémentaire réalisée par
20 spectroscopie de dispersion d'énergie, encore appelée « analyse dispersive en énergie » (EDS).

Le matériau composite selon l'invention comprend notamment un mélange homogène binaire de (nano)particules minérales et de particules de carbone, présentant une structure poreuse. La structure poreuse du matériau composite, est de
25 préférence spongiforme.

De façon avantageuse, les (nano)particules minérales possèdent, à minima, un élément constitutif redox et une capacité d'échange ionique intrinsèque ou induite. De façon plus avantageuse, les (nano)particules minérales sont des (nano)particules lamellaires, préférentiellement des (nano)particules d'argiles et plus préférentiellement
30 des (nano)particules d'argiles anioniques, HDL.

De façon avantageuse, le matériau composite présente une structure poreuse. Relativement aux domaines d'applications ciblés et aux conditions de mises en œuvre, la taille des pores va de 0,05 à 800 μm , préférentiellement de 2 à 500 μm et plus
35 préférentiellement de 1 μm à 20 μm .

Le matériau composite selon l'invention peut être utilisé dans des procédés et/ou dispositifs électrochimiques. De plus il est envisagé que sa structure particulière

permette d'améliorer la conduction des électrons lorsque le matériau composite est mis en contact intime avec la surface d'une électrode. Le matériau composite peut aussi constituer en lui-même la surface de travail de l'électrode.

L'électro-activité des HDLs a déjà été démontrée et on peut envisager différentes applications de telles (nano)particules enrobées. Ces (nano)particules pourraient être utilisées pour la mise en place de procédés assistés par électrolyse, tels que des procédés de captage et libération de polluants ioniques assistés par électrolyse :

- procédé de captage/libération du CO₂ assisté par électrolyse,
- procédé de traitement des équipements d'alimentation en eau potable (AEP),
- 10 • procédé de traitement des eaux usées,
- procédé de traitement des effluents industriels,
- procédé de traitement des eaux de refroidissement des centrales nucléaires.

De façon plus générale, le matériau composite pourrait être utilisé pour la mise en œuvre de procédés électrochimiques, pour la fabrication de piles à combustibles ou de dispositifs de détection ou dosage d'une ou plusieurs espèces chimiques ou biologiques. Ces utilisations sont également des objets de l'invention.

Description des figures

20 L'invention sera mieux comprise à la lecture des figures annexées, qui sont fournies à titre d'exemples et ne présentent aucun caractère limitatif, dans lesquelles :

La figure 1 est une photographie obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB), en utilisant la technique des électrons secondaires (SE), d'une poudre sub-nanométrique de HDL obtenue selon le protocole décrit à l'exemple 1.

25 La figure 2 est une photographie obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB), en utilisant la technique des électrons secondaires (SE), d'un gel d'agarose obtenu au cours du procédé de l'exemple 2 selon l'invention, en l'absence de (nano)particules minérales, après séchage pendant 2 heures à 60°C.

Les figures 3a, 3b et 3c sont trois photographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'un gel mixte organique – minéral contenant un mélange intime d'agarose et de (nano)particules minérales de HDL Mg/Fe, obtenu selon le protocole décrit dans l'exemple 2 selon l'invention. La figure 3a est une vue d'ensemble et les figures 3b et 3c sont des agrandissements.

La figure 4 présente une photographie obtenue par microscopie électronique à balayage d'un gel contenant un mélange intime d'agarose et de (nano)particules minérales de HDL Mg/Fe, après traitement thermique à 200°C, obtenu selon le protocole décrit dans l'exemple 2 de l'invention.

La figure 5 présente une cartographie élémentaire (C, Mg, O et Fe) réalisée sur un même gel que celui de la figure 4, contenant un mélange intime d'agarose et de (nano)particules minérales de HDL Mg/Fe, après traitement thermique à 200°C, obtenu selon le protocole décrit dans l'exemple 2 de l'invention. La cartographie a été réalisée par analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS).

La figure 6a présente un diffractogramme témoin obtenu par diffraction de rayons X du HDL tel que synthétisé à l'exemple 1.

La figure 6b présente un diffractogramme obtenu par diffraction de rayons X du produit de l'invention obtenu à l'exemple 2.

La figure 7 présente un thermogramme d'un gel d'agarose obtenu au cours du procédé de l'exemple 2 selon l'invention, en l'absence de (nano)particules minérales.

Exemple 1 (comparatif)

Une poudre sub-nanométrique de HDL de type Mg/Fe 6/2 dont les (nano)particules ne sont pas recouvertes de carbone a été utilisée pour effectuer une comparaison avec la poudre obtenue par le procédé selon l'invention afin de s'assurer que le procédé d'enrobage ne modifie pas la structure cristalline interne du minéral utilisé.

Les étapes menant à l'obtention d'une telle poudre ont été les suivantes :

- réalisation d'une solution d'ions Mg et Fe à partir de 25g de nitrate de fer et 48g de nitrate de magnésium dissous dans 350 mL d'eau déionisée à 30°C sous agitation pendant 10 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique,

- ajout du volume d'une solution de NaOH et Na₂CO₃, réalisée en mélangeant sous agitation pendant 30 minutes aux conditions normales de pression et de températures (T. ambiante environ 20°C et P_{atm}) 140g de NaOH et 106g de Na₂CO₃ dans 1280 ml d'eau déminéralisée (résistivité >18MΩ) ; à l'aide d'une pompe péristaltique à un débit de 2ml/min à une température de 30°C pour élever le pH jusqu'à une valeur de 8. Ce pH, contrôlé, par exemple, à l'aide d'un pH-mètre WTW 196 commercialisé par la société Grosseron et d'une microélectrode combinée de type pH électrode InLab®, micro commercialisée par la société Mettler-Toledo sous la référence P0272L50S2A001, permet la précipitation et la cristallisation des HDLs Mg/Fe. La valeur de pH permettant la précipitation et la cristallisation des HDLs dépend des éléments constitutifs du HDL, et est comprise entre 8 et 12 ; par exemple : pH 8 pour des HDLs Mg/Fe et pH 12 pour des HDLs Mg/Al.

Par la suite, une séparation solide/liquide a été réalisée par centrifugation à 3000 rpm pendant 5 minutes.

Le précipité de HDL cristallisé, tel qu'obtenu dans l'étape décrite précédemment, a été réparti dans cinq tubes d'un volume 200ml, chacun fait d'une membrane de

cellulose semi-perméable d'une porosité de 6-8000 Daltons de marque Spectra/Por. Chaque tube ainsi préparé a été refermé à chacune de ses deux extrémités pour former un boudin de dialyse. Le précipité ainsi introduit dans le boudin a été lavé par dialyse dans de l'eau déionisée pendant 5 jours sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique avec renouvellement quotidien de la totalité de l'eau déionisée. Le produit ainsi lavé a été ensuite mis à sécher dans une étuve à 40°C pendant 12h. Une poudre sub-nanométrique a été obtenue dont la granulométrie a été évaluée par microscopie électronique à balayage (Hitachi S4500) - J Mater Sci (2013) 48:5273–5279.

La figure 1 illustre la morphologie visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB), en utilisant la technique des électrons secondaires (SE), de la poudre sub-nanométrique de HDL Mg/Fe ainsi obtenue. L'image obtenue est constituée de deux entités particulières qui se distinguent par leur taille. Les plus petites (nano)particules ont une taille allant de 50nm à 200 nm. Les plus grandes (nano)particules ont une taille de 4µm. Il s'agit d'agglomérats constitués de (nano)particules plus petites dont la taille va de 50 à 200 nm. Ces agglomérats sont générés lors de l'étape de séchage. Ils peuvent être évités en conservant le minéral sous forme de pulpe à l'issue de la synthèse. Cette précaution peut permettre selon le dit procédé l'obtention d'un matériau composite homogène tel que décrit précédemment. Alternativement, les (nano)particules peuvent être traitées tel que décrit précédemment, et en ne réalisant pas l'étape de séchage.

Exemple 2

La même poudre sub-nanométrique de HDL que dans l'exemple comparatif 1 a été mise en suspension dans de l'eau déminéralisée à raison de 200 g de poudre par litre d'eau déminéralisée aux conditions normales de pression et de température (T. ambiante environ 20°C et P_{atm}). La dispersion a été assurée par une séquence alternant un traitement par ultrasons à 30 Hertz durant 30 minutes et une agitation à l'aide d'un barreau magnétique d'une durée de 30 minutes. Le contrôle de la dispersion des (nano)particules minérales a été réalisé par granulométrie laser sur un granulomètre de marque Mastersizer S long bed de la société Malvern Instruments SARL (Parc Club de l'Université, 30 Rue Jean Rostand, 91893 Orsay Cedex, France), adapté à la mesure de tailles de particules dans une gamme allant de 0,05 µm à 880 µm. Une répétition de séquences de dispersion par les ultrasons et de contrôle granulométrique a été réalisée jusqu'à obtenir une répartition granulométrique intrinsèque au HDL et constante à l'occasion de trois mesures successives, caractéristique d'une dispersion optimisée, c'est à dire correspondant à une dispersion dont le diamètre moyen est voisin de 20 µm. Dans cet exemple le nombre de cycles

ultrasons/agitation mécanique a été au nombre de 3.

La suspension aqueuse homogénéisée de (nano)particules minérales ainsi obtenue a ensuite été chauffée pour atteindre une température de 40°C.

La suspension a été maintenue à cette température et de l'agarose a ensuite été
 5 introduit sous agitation dans la suspension, à raison de 1g d'agarose pour 1g de HDL, et maintenu sous agitation pendant 30 minutes de manière à obtenir la formation d'une suspension mixte homogène de (nano)particules de HDL et d'agarose. La figure 3 présente un cliché MEB du gel mixte. La taille des nodules composites obtenus est proche de 1µm, confirmant le bon état de dispersion du système HDL dans le
 10 précurseur de carbone. L'état de dispersion (homogénéité) des (nano)particules dans le gel, présenté sur la figure 3) a été conforté par analyse EDS du gel après traitement thermique, présenté sur les figures 4 et 5.

Après obtention d'une suspension mixte homogène de (nano)particules de HDL et
 15 d'agarose, la température de la suspension a été graduellement élevée jusqu'à 80°C, c'est-à-dire par pas successifs de 10°C toutes les 2 minutes, sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. L'augmentation de la température a été réalisée de manière à permettre l'obtention d'un gel mixte organique-minéral qui, après abaissement de la température jusqu'à la température ambiante, du fait de sa viscosité élevée, ne peut
 20 pas couler et ne se déforme pas par simple action de la gravité.

A titre de comparaison, la figure 2 illustre la morphologie caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB), en utilisant la technique des électrons secondaires (SE), d'un gel d'agarose obtenu selon le protocole décrit dans l'exemple 2,
 25 en l'absence de (nano)particules minérales. Pour faciliter la réalisation des photographies, le gel a été préalablement séché à 60°C pendant 2 heures.

La figure 3-a présente une vue d'ensemble du gel organique/minéral ainsi obtenu. La texture du gel d'agarose seul est retrouvée dans ce mélange. Les figures 3-b et 3-c
 30 montrent des vues zoomées du mélange. Pour faciliter la réalisation des photographies, le gel a été préalablement séché à 60°C pendant 2 heures. Ces photographies illustrent parfaitement l'enrobage des (nano)particules minérales par le gel d'agarose. Les (nano)particules enrobées forment des nodules dont la taille se situe entre 800nm et 2µm. Les dimensions des nodules mis en évidence sur ces clichés démontrent la
 35 dispersion homogène des (nano)particules de HDL dans le gel d'agarose. En effet, la taille des nodules est supérieure à la taille des (nano)particules élémentaires dans la poudre de HDL présentée figure 1. Par ailleurs, elle est inférieure à celle des

agglomérats de (nano)particules élémentaires présents dans cette même poudre. Ainsi, à l'observation en microscopie électronique à balayage, la texture du gel est identique à celle d'un gel réalisé à partir de la même substance colloïdale, dans lequel des (nano)particules minérales n'auraient pas été introduites. De plus, à l'observation en
 5 microscopie électronique à balayage d'un gel mixte organique – minéral, les (nano)particules minérales sont dispersées de façon homogène dans le gel, ce qui est démontré par la dimension des nodules que les (nano)particules forment avec le gel.

Afin de déterminer la gamme de température optimale de décomposition de
 10 l'agarose, 15g de gel d'agarose déshydraté à 60°C pendant 12h ont été chauffés jusqu'à une température de 800°C à la vitesse de 3°C/min, sous un flux d'azote à un débit de 30L/h. La figure 7 montre le thermogramme obtenu. La décomposition de l'agarose atteint 80% de 270 à 280°C ; elle atteint 90% de 280 à 295°C ; de 300 à 320°C elle atteint 100%. Ce diagramme permet de déterminer la gamme de
 15 température optimale de décomposition de l'agarose à pression atmosphérique comme étant située entre 260°C et 300°C, plage de températures au-delà de laquelle seul le carbone de l'agarose persiste.

Une fois le gel mixte organique – minéral obtenu par cette étape de chauffage
 20 graduel, l'agitation a été arrêtée et la température du gel a été élevée jusqu'à 200°C dans un four, afin d'obtenir le traitement thermique de la fraction organique du gel mixte-organique minéral. Cette température a été maintenue pendant 4 heures.

La figure 4 présente une photographie obtenue par microscopie électronique à
 25 balayage du gel contenant un mélange intime d'agarose et de (nano)particules minérales de HDL Mg/Fe pyrolysé à 200°C, obtenu selon le protocole décrit dans l'exemple 2 de l'invention. Ce cliché montre des structures en forme de cratères, issues de l'éclatement des nodules illustrés précédemment dans les photographies de la figure 3, sous l'effet de la température. Ceci démontre la capacité du procédé d'enrobage à
 30 générer une structure poreuse spongiforme, propice à la conduction des électrons lorsque ce matériau composite est en contact intime avec la surface d'une électrode ou lorsque ce matériau composite constitue la surface de travail d'une électrode.

La figure 5 présente une cartographie élémentaire (C, Mg, O et Fe) réalisée sur ce
 35 même gel contenant un mélange intime d'agarose et de (nano)particules minérales de HDL Mg/Fe, après traitement thermique à 200°C, obtenu selon le protocole décrit dans l'exemple 2 de l'invention. La cartographie a été réalisée par analyse par spectroscopie

de dispersion d'énergie (EDS) à 25kV..

La distribution du fer n'est pas limitée à la périphérie des cratères. Cet élément apparaît distribué d'une façon homogène sur la totalité de l'échantillon, à la fois sur les bords et les fonds de cratères. En effet, le fer est un élément de masse molaire
 5 relativement élevée. De ce fait, sa réponse sous le faisceau est assurée même au fond des cratères. Mg, O et C présentent une masse molaire plus faible. De ce fait, le carbone issu du traitement thermique du gel d'agarose, apparaît réparti de façon homogène à la périphérie des cratères générés par le traitement thermique. Il en est de même pour les éléments Mg et O constituant le HDL. Pour ces éléments de plus faible
 10 masse molaire, seuls ceux qui affleurent en surface sont visibles. Ceci démontre la présence homogène de la phase HDL dans l'ensemble de la structure spongiforme élaborée selon le procédé décrit à l'exemple 2 de l'invention. L'ensemble de ces résultats conforte le fait que le procédé permet une dispersion homogène des (nano)particules de HDL dans le gel d'agarose, dispersion conservée lors de l'étape de
 15 traitement thermique. Le procédé a permis d'obtenir un mélange homogène binaire de (nano)particules de HDL et de particules de carbone.

Les figures 6a et 6b présentent les résultats de la caractérisation par diffraction de rayons X de la poudre de HDL de l'exemple comparatif 1 (figure 6a) et du composé
 20 selon l'invention issu du traitement à 200°C du gel d'agarose et de HDL de l'exemple 2.

Le diffractogramme de la figure 6a (HDL tel que synthétisé, n'ayant pas été soumis au procédé selon l'invention) présente les pics caractéristiques de la structure cristalline des HDLs. Ainsi, on retrouve les pics de diffraction caractéristiques de la pyroaurite, $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})$, à 13, 27, 40, 45, 53, 70 et 72° en 2 θ (thétas).

25 Le diffractogramme de la figure 6b (produit issu du traitement des HDLs par le procédé selon l'invention) présente les mêmes pics caractéristiques de la pyroaurite. Ceci démontre que la structure du HDL est conservée à l'issue du traitement thermique à 200°C. Il se caractérise cependant par la présence d'une bosse de diffusion, c'est-à-dire une modification du bruit de fond s'étendant de 10 à 80 degrés en 2 θ (thétas),
 30 attribuée à la présence d'une phase amorphe carbonée obtenue par traitement thermique de l'agarose.

La caractérisation minéralogique réalisée par diffraction des rayons X des (nano)particules enrobées permet de confirmer la persistance des (nano)particules minérales initialement introduites dans le mélange.

35 Associés aux résultats obtenus par diffraction des rayons X, la présence concomitante du carbone et des éléments constitutifs des (nano)particules minérales sur l'ensemble des surfaces analysées par spectroscopie EDS démontre l'obtention

d'une distribution homogène de (nano)particules minérales enrobées de carbone.

L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation présentés et d'autres modes de réalisation apparaîtront clairement à l'homme du métier. Notamment lorsqu'une caractéristique du procédé, du matériau ou de l'utilisation selon l'invention est décrite
5 comme comprenant un élément, l'invention porte également sur la caractéristique consistant essentiellement, ou consistant, en cet élément. Ainsi, la dialyse peut être effectuée dans des membranes de marques autres que Spectra/Por, présentant les mêmes caractéristiques.

REVENDECATIONS

1. Un procédé de synthèse d'un matériau composite comprenant des (nano)particules minérales enrobées de carbone à partir d'un gel mixte organique – minéral, ledit gel comprenant au moins des (nano)particules minérales et un précurseur de carbone, ledit procédé comprenant une étape de traitement thermique, qui est de préférence une étape de pyrolyse du précurseur de carbone.
2. Le procédé selon la revendication 1, où ladite étape de traitement thermique du gel mixte organique - minéral est précédée d'une étape de synthèse dudit gel mixte organique - minéral.
3. Le procédé selon la revendication 2, où ladite étape de synthèse comprend une étape d'obtention d'une suspension homogénéisée de (nano)particules minérales dispersées dans un liquide, de préférence, le dit liquide est un solvant du précurseur de carbone.
4. Le procédé selon la revendication 3, où ladite étape d'obtention d'une suspension homogénéisée de (nano)particules minérales dispersées dans un solvant liquide comprend l'application, de manière combinée ou séquentielle, d'au moins
 - un traitement par ultrasons, et
 - une agitation mécanique dudit mélange.
5. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, où les (nano)particules minérales sont des (nano)particules d'HDL.
6. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où ledit précurseur de carbone comprend un polysaccharide tel que l'agarose ou une protéine telle que la gélatine.
7. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, où ledit gel comprend en tant que liquide de l'eau.
8. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où le traitement thermique est effectuée à une température allant de 180°C à 450°C, préférentiellement de 190 à 350°C, encore plus préférentiellement de 280 à 300°C, et plus préférentiellement à 300°C.
9. Un matériau composite comprenant des (nano)particules minérales enrobées de carbone susceptible d'être obtenu par le procédé décrit à l'une quelconque des revendications 1 à 8.
10. Utilisation du matériau composite décrit à la revendication 9, dans un dispositif et/ou un procédé électrochimique.

Fig. 1

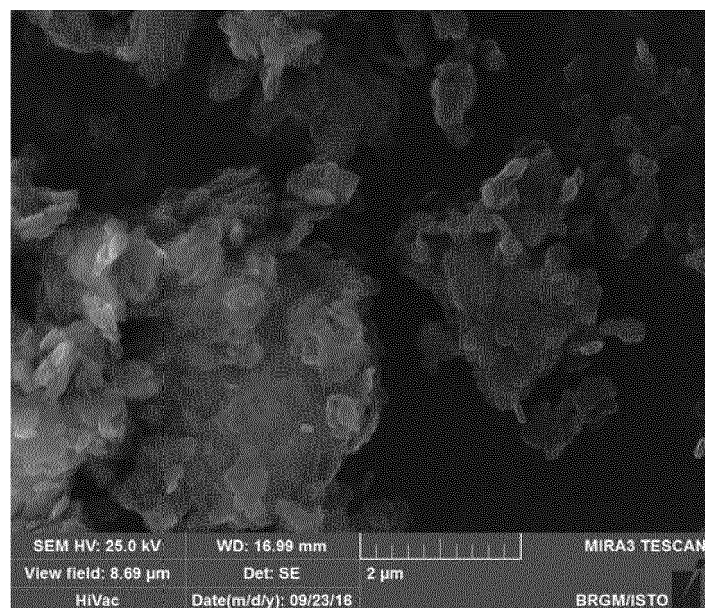


Fig. 2

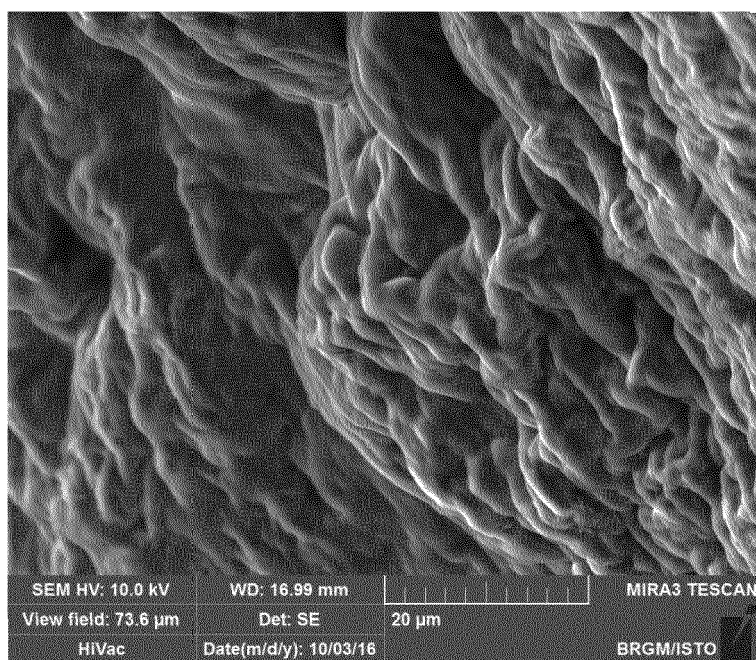


Fig. 3

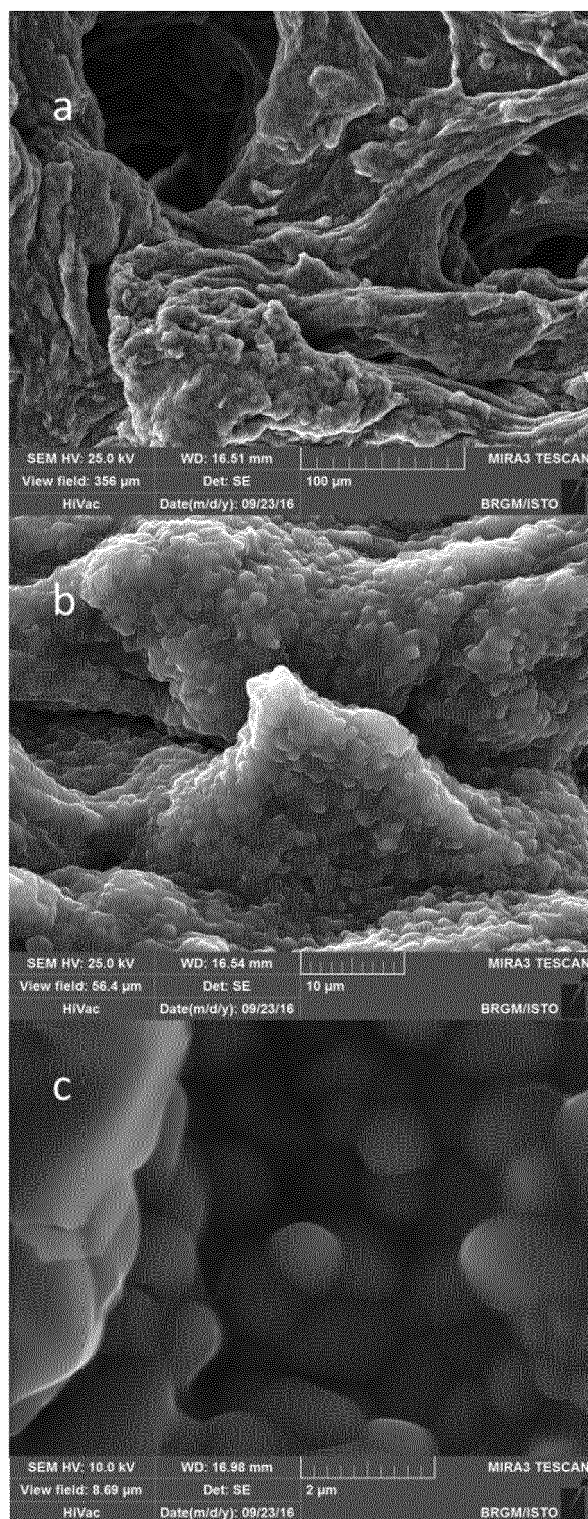


Fig. 4

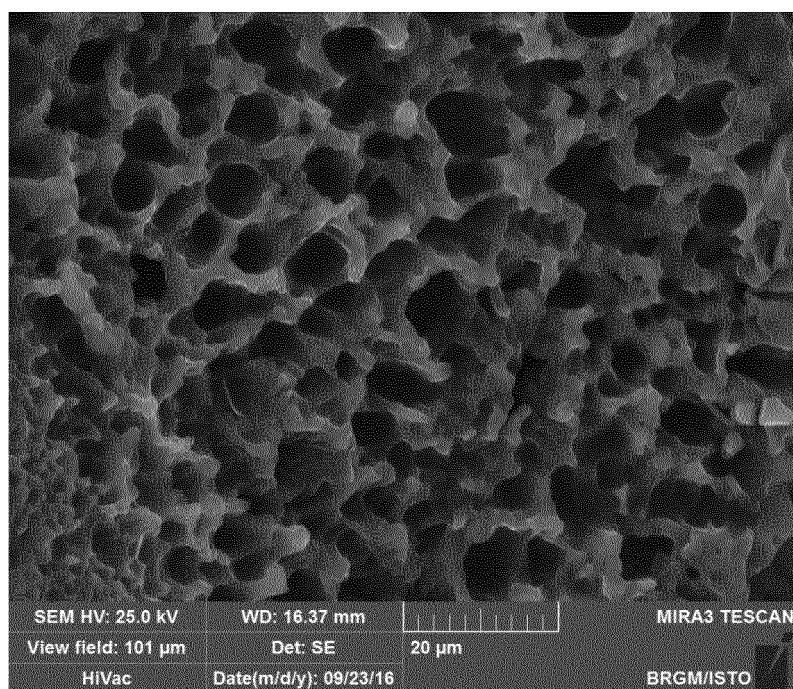


Fig. 5

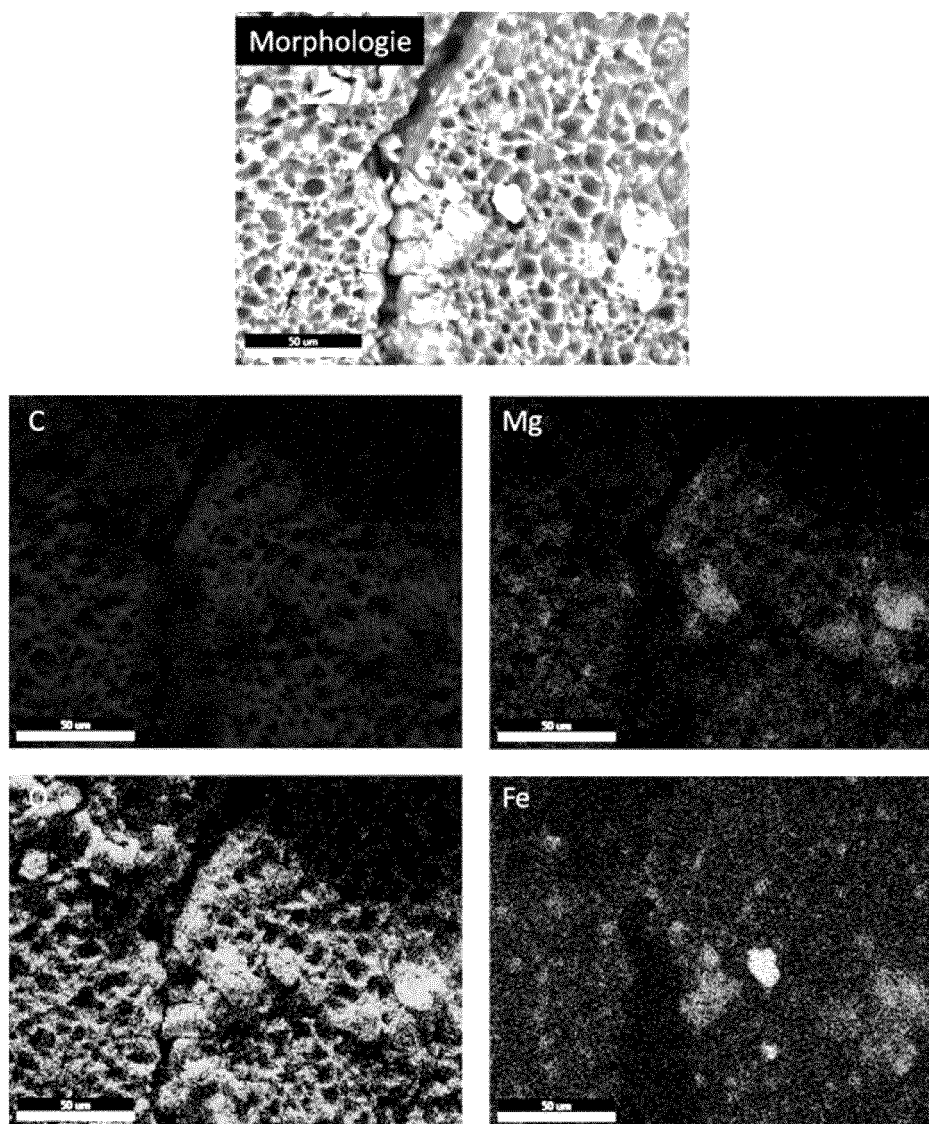


Fig. 6a

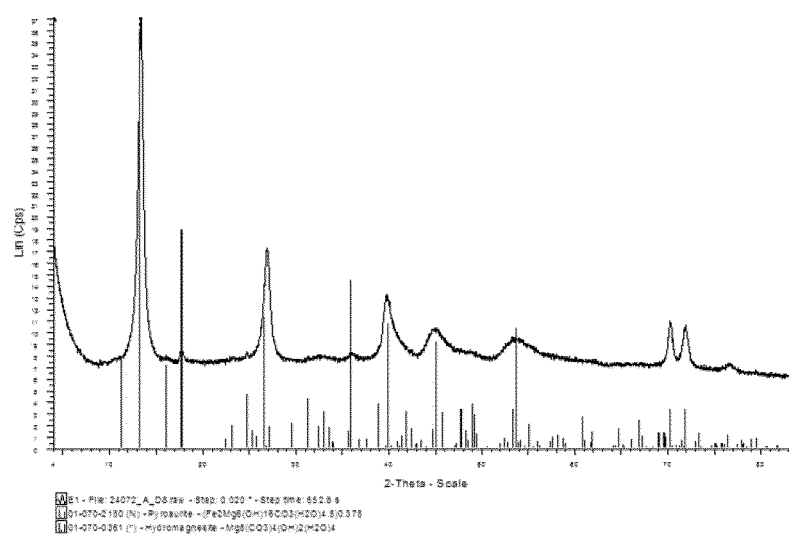


Fig. 6b

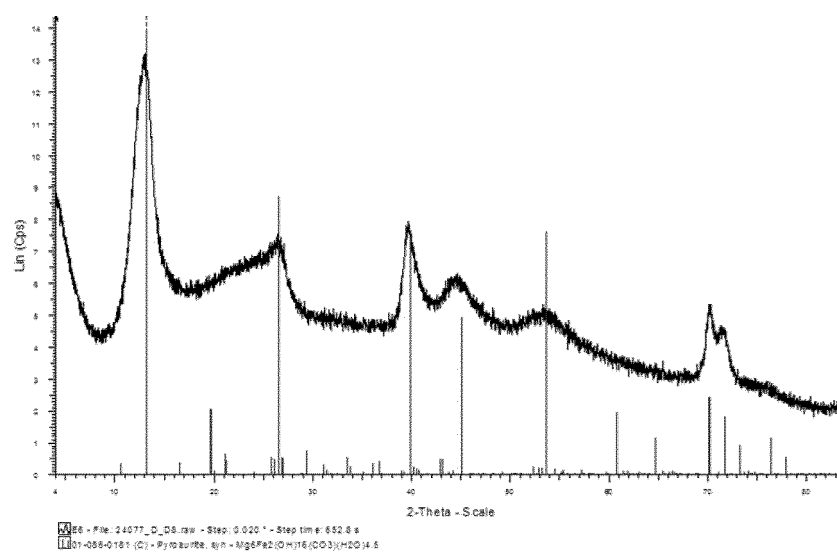
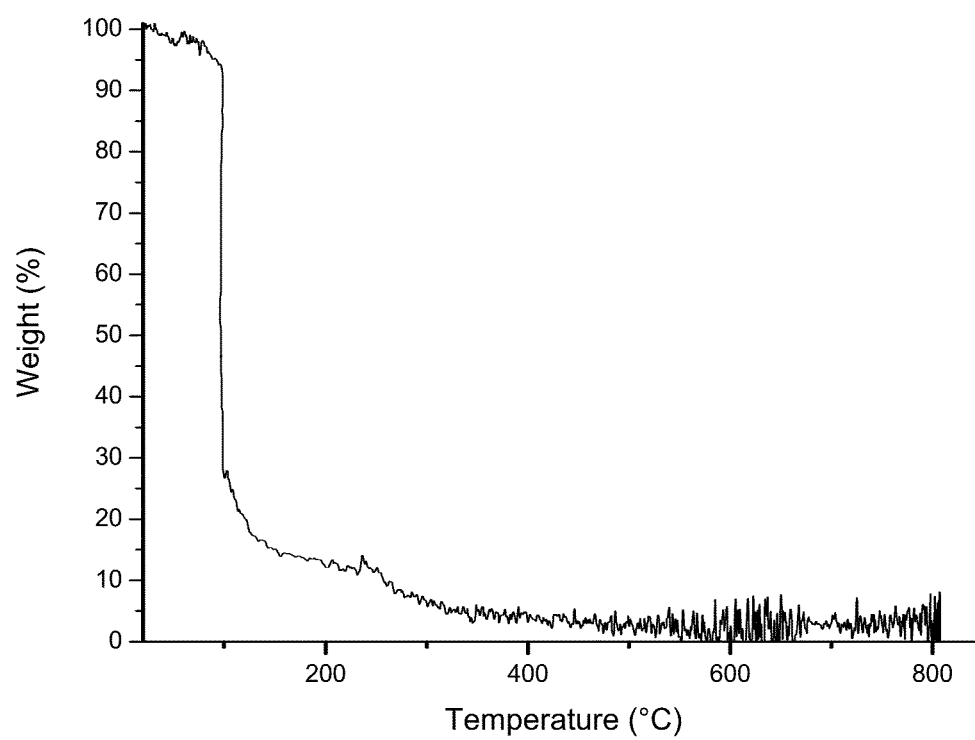


Fig. 7

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

WO 2016/207827 A1 (UNIV OF SOUTH AFRICA [ZA]; UNIV NANKAI [CN]) 29 décembre 2016 (2016-12-29)

WO 2010/149681 A1 (BASF SE [DE]; SCHROEDLE SIMON [DE]; HIBST HARTMUT [DE];
ROBERTS BRIAN) 29 décembre 2010 (2010-12-29)

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

NEANT

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

NEANT