

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 934 718

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

②① N° d'enregistrement national :

08 04325

⑤① Int Cl⁸ : **H 01 M 4/52** (2006.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 29.07.08.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : UNIVERSITE HENRI POINCARÉ
NANCY 1 Etablissement public — FR.

⑦② Inventeur(s) : NON RENSEIGNE.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.02.10 Bulletin 10/05.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) : UNIVERSITE HENRI POINCARÉ
NANCY 1 Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : GROSSET FOURNIER ET DEMA-
CHY.

⑤④ UTILISATION D'UN OXYHYDROXYSEL APPARENTE A LA FAMILLE DES HYDROXYDES DOUBLES
LAMELLAIRES POUR LA CONCEPTION ET FABRICATION D'UNE ELECTRODE EN VUE DE STOCKAGE
D'ENERGIE ELECTRIQUE.

⑤⑦ La présente invention concerne l'utilisation d'un
oxyhydroxysel apparenté à la famille des hydroxydes dou-
bles lamellaires pour la conception et fabrication d'une élec-
trode en vue du stockage de l'énergie électrique.

FR 2 934 718 - A1



**UTILISATION D'UN OXYHYDROXYSEL APPARENTE A LA FAMILLE DES
HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES POUR LA CONCEPTION ET FABRICATION
D'UNE ELECTRODE EN VUE DU STOCKAGE D'ENERGIE ELECTRIQUE**

5 La présente invention concerne l'utilisation d'un oxyhydroxysel apparenté à la famille des hydroxydes doubles lamellaires pour la conception et fabrication d'une électrode en vue du stockage de l'énergie électrique.

 Les oxyhydroxysels ferreux ferriques sont des composés intermédiaires, apparentés à la famille des hydroxydes doubles lamellaires, qui apparaissent au cours de la dégradation des matériaux ferreux (les aciers) en se transformant ultimement en rouille et portent ainsi
10 couramment le nom de rouilles vertes en raison de leur couleur (Génin et al., Geoscience 2006).

 Par exemple, Ona Nguema et al., 2002, Enviro. Sci. Technol., ont décrit la formation de rouilles vertes par les bactéries ferri-réductrices dissimilatrices *Shewanella putrefaciens* en présence de méthanoate (HCO_2^-) comme donneur d'électrons et de lépidocrocite, l'oxyhydroxyde ferrique $\gamma\text{-FeOOH}$, comme accepteur d'électrons, source de fer. L'activité
15 bactérienne consiste alors à réduire les ions Fe^{III} en Fe^{II} tout en oxydant la matière organique en carbonate CO_3^{2-} , ce qui permet alors à la rouille verte dite carbonatée de se former. Ce produit est donc un produit naturel que l'on trouve en particulier dans les sols inondés, les
20 gleys, sous le nom de fougérite (citer Génin et al. Geochim. Cosmochim. Acta 1998)

 Par ailleurs, les dispositifs de stockage d'énergie électrique tels que piles, batteries ou accumulateurs, abritent une réaction chimique entre deux substances dont l'une peut céder facilement des électrons (le réducteur), et l'autre les accepter (l'oxydant). Une telle réaction est appelée une oxydo-réduction.

25 Chaque élément du couple oxydant/réducteur constitue une électrode. Ces électrodes, lorsqu'elles sont reliées à un dispositif de consommation électrique, provoquent la circulation d'un courant; la réaction chimique produit donc de son côté une circulation de charges (électrons, ions).

 Récemment, l'intérêt pour les dispositifs de stockage d'énergie s'est considérablement accru en raison des problèmes liés à la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de
30 serre (notamment de CO_2) et de rechercher par conséquent des moyens de production

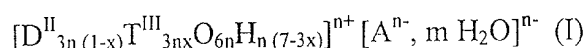
d'énergie et d'utilisation moins polluants, sans oublier la limitation des réserves en énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) et des incertitudes liées à leur approvisionnement.

Cependant, les piles, batteries ou accumulateurs actuels présentent des inconvénients en terme de performance énergétique souvent dus à leur poids voire leur encombrement sans
 5 oublier les problèmes environnementaux, notamment liés aux déchets polluants qui nécessitent des précautions lors du recyclage.

L'un des objets de l'invention est donc de disposer d'un matériau pour la fabrication d'une électrode en vue de mettre en œuvre des dispositifs de stockage d'énergie tels que des piles électriques, des batteries, des accumulateurs ou des supercapacités ayant des
 10 performances énergétiques largement supérieures aux piles, batteries, accumulateurs ou supercapacités actuellement commercialisés, tout en ayant un coût de production très inférieur aux matériaux existants et pouvant être éliminé sans aucun effet néfaste pour l'environnement.

Un autre aspect de l'invention est d'élaborer ces matériaux actifs à la composition bien
 15 établie en fournissant un procédé de fabrication soit sous forme de film ou de matériau composite mélangés à du carbone (graphite) permettant ainsi la fabrication des dispositifs de stockage d'énergie.

La présente invention concerne l'utilisation d'un matériau comprenant au moins un composé apparenté à un hydroxyde double lamellaire (HDL) ferreux ferrique, ledit composé
 20 comportant au moins un cation divalent D^{II} , et au moins un cation trivalent T^{III} , de formule générale suivante :



25 dans laquelle A^{n-} est un anion de charge n, n prenant les valeurs 1, 2 ou 3, notamment 2, m est un nombre entier variant de 1 à 10, notamment de 1 à 4, avantageusement 3, et x est compris de 0 à 1, pour la mise en oeuvre d'une électrode.

L'expression « au moins un cation divalent D^{II} » signifie que le cation D^{II} est utilisé
 30 seul ou en association avec un autre.

L'expression « au moins un cation trivalent T^{III} » signifie que le cation T^{III} est utilisé seul ou en association avec un autre.

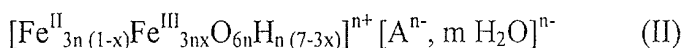
Le composé apparenté à l'HDL nécessite pour fonctionner la présence d'une proportion minimale de Fe^{II} de 1% permettant la transformation d'un ion Fe^{II} en ion Fe^{III} . Si le composé apparenté à l'HDL ne comporte pas de Fe^{II} , celui-ci est alors non fonctionnel.

L'invention a plus particulièrement pour objet l'utilisation d'un composé tel que défini ci-dessus, dans lequel la proportion de Fe^{III} dans l'élément trivalent est comprise de 0 % (m/m) à 100% (m/m) par rapport à la quantité totale d'élément trivalent.

La présence de Fe^{III} n'est pas indispensable à partir du moment où du Fe^{II} susceptible de se transformer en Fe^{III} est présent dans le composé.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un composé apparenté à l'HDL tel que défini ci-dessus, dans laquelle D^{II} est choisi parmi Mg^{II} , Ni^{II} , Ca^{II} , Mn^{II} , Co^{II} et Fe^{II} , et T^{III} est choisi parmi Al^{III} , Co^{III} , Cr^{III} et Fe^{III} .

La présente invention concerne l'utilisation d'un matériau comprenant au moins un oxyhydroxysel ferreux ferrique de formule générale (II) suivante :



dans laquelle A^{n-} est un anion de charge n , n prenant les valeurs 1, 2 ou 3, notamment 2, m est un nombre entier variant de 1 à 10, notamment de 1 à 4, avantageusement 3, et x est compris de 0 à 1,

lequel oxyhydroxysel ferreux ferrique peut être modifié de façon partielle par la substitution partielle ou totale d'au moins un de ses éléments pour la mise en oeuvre d'une électrode non polluante.

Les hydroxysels ferreux ferriques appartiennent à la famille des hydroxydes doubles lamellaires qui comportent des feuillets cationiques comprenant les ions Fe^{II} et Fe^{III} de structure $\text{Fe}(\text{OH})_2$, dits brucitiques, et des interfeuillets comprenant anions et molécules d'eau qui contrebalancent l'excès de charges positives dû aux ions Fe^{III} .

Les oxyhydroxysels ferreux ferriques ont, quant à eux, une structure cristallographique pratiquement similaire à celle des hydroxysels afférents, mais certains de leurs ions OH^- qui entourent chaque cation Fe^{III} sont déprotonnés en devenant des ions O^{2-} ou, au contraire, protonnés en devenant des molécules d'eau. Des ions Fe^{II} s'oxydent en Fe^{III} pour compenser la charge et vice versa.

Les oxyhydroxysels ferreux ferriques utilisés dans le cadre de l'invention peuvent être d'origine naturelle ou de synthèse, cette dernière hypothèse étant favorisée.

Les oxyhydroxysels ferreux ferriques sont observés à l'état naturel dans les sols mais ne sont présents que dans un domaine de $x = [\text{Fe}^{\text{III}}] / [\text{Fe}_{\text{total}}]$ compris de 0,33 à 0,66 dans l'état actuel des connaissances. C'est alors le minéral fougérite. Les produits de synthèse correspondent par contre à des valeurs de x variant de 0 à 1, grâce à des propriétés électroniques appropriées inédites.

Par « 0,33 », on désigne la valeur exacte $1/3$.

Par « 0,66 », on désigne la valeur exacte $2/3$.

La valeur de x au sein de l'oxyhydroxysel ferreux ferrique correspond au rapport $\text{Fe}^{\text{III}}/(\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Fe}^{\text{III}})$ et peut être mesurée directement *in situ* par spectrométrie Mössbauer dans le solide.

La structure cristallographique des oxyhydroxysels ferreux ferriques, et plus particulièrement celle de l'oxyhydroxycarbonate, a été décrite en détails par Génin et al. (CR Geoscience, 2006).

Les trois domaines de x variant de 0 à 0,33, 0,33 à 0,66 et 0,66 à 1 ont alors été explicités (Génin et al., Solid State Sciences, 2006 et Rush et al, Solid State Science, 2008).

Les figures 2 a-j présentent l'évolution des spectres Mössbauer mesurés à 78 K des échantillons d'oxyhydroxycarbonate ferreux ferrique à différentes proportions de x qui montrent la disparition progressive du Fe^{II} en se transformant en Fe^{III} . Les doublets ferreux, D_1 et D_2 , se transfèrent dans le doublet ferrique D_4 . Les figures 2 a, c, e, g, i représentent les déconvolutions respectives des spectres des figures 2 b, d, f, h, j.

Ainsi, une valeur de x supérieure à 0,66 correspond-elle à une structure qui impliquerait plus d'énergie pour pouvoir être atteinte dans les conditions naturelles, alors que se forme préférentiellement la magnétite, de Fe_3O_4 à $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, avec une structure spinelle.

Pour des valeurs de x inférieures à 0,33, la structure cristallographique est métastable. Cette structure cristallographique s'obtient alors par cyclage voltampérométrique.

Le cyclage voltampérométrique est une méthode au cours de laquelle on fait varier avec un potentiomètre la tension du solide de façon continue cycliquement.

Le terme « métastable » désigne un système qui correspond à un minimum local de l'énergie mais où ce minimum n'est pas le plus bas, laissant à ce dernier le terme de stable.

Le passage du solide de $x = 0,33$ à $x = 1$ s'obtient typiquement de façon continue par oxydation progressive par l'eau oxygénée H_2O_2 . Il s'agit d'un phénomène de déprotonation interne au composé, au cours duquel certains ions OH^- deviennent O^{2-} , transformant corrélativement des ions Fe^{II} en Fe^{III} .

En particulier, le passage du solide de $x = 0,33$ à $x = 1$ peut s'obtenir par oxydation immédiate du composé stœchiométrique, l'hydroxysel ferreux ferrique ($x = 0,33$) de formule $[\text{Fe}^{\text{II}}_{2n}\text{Fe}^{\text{III}}_n(\text{OH})_{6n}]^{n+} [\text{A}^{n-}, m \text{ H}_2\text{O}]^{n-}$, par l'eau oxygénée H_2O_2 (n représentant la charge de l'anion).

5 La déprotonation en continu de l'oxyhydroxycarbonate ferreux ferrique a été démontrée pour la première fois par Génin et al, Solid State Science 2006. Aucun autre oxyde (comportant ou non du fer) connu ne possède un tel phénomène de déprotonation de façon continue et une telle gamme pour le rapport x .

10 Le terme anion désigne tout ion de charge négative. Dans le cadre de la présente invention, l'anion a 1, 2 ou 3 charges négatives, et notamment 2 charges négatives (par exemple le carbonate).

Lorsque x est égal à 0, le composé ferreux ferrique devient simplement l'hydroxysel ferreux hydraté de formule $[\text{Fe}^{\text{II}}_{3n}\text{O}_{6n}\text{H}_{7n}]^{n+} [\text{A}^{n-}, m \text{ H}_2\text{O}]^{n-}$. Il s'agit alors d'une protonation au cours de laquelle OH^- devient H_2O .

15 En particulier, lorsque l'anion a deux charges négatives, l'hydroxysel ferreux ferrique devient l'hydroxysel ferreux hydraté de formule $[\text{Fe}^{\text{II}}_6\text{O}_{12}\text{H}_{14}]^{2+} \text{A}^{2-}$.

Lorsque x est égal à 1, l'hydroxysel ferreux ferrique devient simplement l'oxyhydroxysel ferrique de formule $[\text{Fe}^{\text{III}}_{3n}\text{O}_{6n}\text{H}_{4n}]^{n+} [\text{A}^{n-}, m \text{ H}_2\text{O}]^{n-}$.

20 En particulier, lorsque l'anion a deux charges négatives, l'oxyhydroxysel ferrique devient l'oxyhydroxysel ferrique de formule $[\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{O}_{12}\text{H}_8]^{2+} \text{A}^{2-}$.

Dans le cas où A^{n-} correspond au carbonate, le composé totalement ferrique est dénommé GR*, dénomination qui sera utilisée pour la suite de la description.

Dans une pile, batterie ou accumulateur, chaque élément du couple oxydant/réducteur est relié à une électrode.

25 L'oxyhydroxysel ferreux ferrique selon l'invention possède des propriétés d'oxydoréduction tout à fait inédites permettant la constitution d'une électrode (anode et cathode).

30 Il existe plusieurs technologies à l'heure actuelle permettant de fabriquer des électrodes pour le stockage d'énergie, telles que la batterie au plomb, nickel-cadmium, nickel-métalhydrure, nickel-zinc, ion-lithium...

Toutes ces technologies utilisent des électrodes plus ou moins polluantes qui nécessitent de retirer le métal présent dans le matériau avant élimination du produit.

L'expression « non polluante » désigne donc un matériau qui ne possède pas *a priori* de composés ou contaminants susceptibles d'avoir des impacts négatifs sur tout ou partie d'un écosystème ou de l'environnement en général.

Un autre avantage de l'invention est donc de ne nécessiter aucun retrait de métal ni traitement du matériau avant son élimination permettant ainsi de disposer d'une électrode non polluante.

Dans un mode de réalisation avantageux, l'invention concerne l'utilisation du matériau défini ci-dessus dans lequel la capacité spécifique théorique d'énergie électrique de ladite électrode est supérieure ou égale à 160 Ah/kg.

Par exemple, dans le cas où A^{n-} représente le carbonate, cette capacité théorique est de 245 Ah/kg.

Par l'expression « capacité spécifique théorique d'énergie électrique », il faut comprendre la quantité d'électricité que le matériau peut restituer par rapport à sa masse.

L'un des avantages du matériau de l'invention est de posséder une capacité spécifique d'énergie électrique qui est supérieure d'environ 50% aux capacités spécifiques d'énergie électrique jusqu'à présent observées dans les matériaux commercialisés en particulier ion-Li et possède donc une puissance potentielle bien supérieure aux matériaux pour électrode connus.

A titre d'exemple, les matériaux commercialisés à ce jour n'atteignent que 160 Ah/kg par exemple LiCoO_2 (The 14th International Meeting on Lithium Batteries, June 22-28th, 2008, Tianjin, China)

Dans un mode de réalisation avantageux, la capacité théorique d'énergie électrique de l'électrode définie ci-dessus est comprise d'environ 160 Ah/kg à environ 300 Ah/kg, préférentiellement de 160 Ah/kg à 250 Ah/kg, encore plus préférentiellement de 200 Ah/kg à 250 Ah/kg, notamment 245 Ah/kg.

Selon un mode de réalisation avantageux, le matériau utilisé défini ci-dessus peut être mis en œuvre dans des dispositifs de stockage d'énergie tels que des piles électriques, des batteries, des accumulateurs ou des supercapacités.

Par l'expression « dispositif de stockage d'énergie », il faut comprendre un dispositif permettant soit de débiter uniquement l'énergie qu'il contient pour conduire à un dispositif qui ne possède plus d'énergie et ne peut pas en stocker à nouveau, soit de débiter l'énergie qu'il contient puis de se recharger en énergie pour pouvoir à nouveau la débiter.

Par « pile », il faut comprendre un appareil de stockage d'énergie qui modifie la structure chimique de ses éléments lors du fonctionnement mais qui ne peuvent pas revenir à leur état initial. Une pile possède donc une durée de fonctionnement limitée.

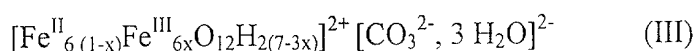
Par « batterie », il faut comprendre un appareil de stockage d'énergie qui modifie chimiquement la surface de ses éléments qui baignent dans un électrolyte, lors du fonctionnement, et qui peuvent ensuite revenir à leur état initial.

Par « accumulateur », il faut comprendre un dispositif destiné à stocker l'énergie électrique et qui peut la restituer ultérieurement.

Par « supercapacité » il faut comprendre un condensateur qui permet l'obtention d'une puissance instantanée requise sur une durée plus ou moins longue.

Par conséquent le matériau de l'invention est capable d'effectuer des charges et décharges électriques de durée variable en fonction des substitutions effectuées dans le matériau et permettant ainsi son utilisation soit dans des piles, des batteries, des accumulateurs ou des supercapacités.

Dans un mode de réalisation avantageux, l'invention concerne l'utilisation d'un matériau défini ci-dessus, dans lequel A^{n-} représente CO_3^{2-} conduisant à la formule (III) suivante :



dans laquelle x est compris de 0 à 1.

A titre d'exemple, pour les carbonates lorsque $x = 0$, l'hydroxysel ferreux hydraté est l'hydroxycarbonate ferreux hydraté de formule $[\text{Fe}^{\text{II}}_6\text{O}_{12}\text{H}_{14}]^{2+} [\text{CO}_3^{2-}, 3 \text{H}_2\text{O}]^{2-}$.

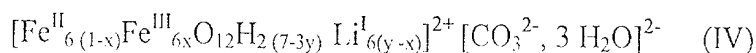
A titre d'exemple, pour les carbonates lorsque $x = 1$, l'oxyhydroxysel ferrique est l'oxyhydroxycarbonate ferrique de formule $[\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{O}_{12}\text{H}_8]^{2+} [\text{CO}_3^{2-}, 3 \text{H}_2\text{O}]^{2-}$.

Le matériau de l'invention dans lequel A^{n-} représente CO_3^{2-} possède une capacité théorique de 245 Ah/kg, soit 800 Ah/L.

Un autre avantage de l'invention est donc de fournir un matériau possédant des temps de charge et décharge courts, de l'ordre de quelques minutes permettant par conséquent de disposer de supercapacités, possédant une très grande quantité de charge électrique en un minimum de temps, caractéristique indispensable notamment pour une voiture électrique, par comparaison avec des temps de plusieurs jours pour des batteries ion-lithium où il faut se contenter de batteries de puissance.

Selon un mode de réalisation avantageux, les protons disponibles H^+ des groupes OH^- du matériau défini ci-dessus sont substitués partiellement ou totalement par des cations monovalents, notamment Li^+ pour conduire à une structure de formule générale (IV) suivante dans le cas du carbonate dans lequel les protons sont substitués par du lithium:

5



dans laquelle x est compris de 0 à 1 et $1 \geq y \geq x$

Par « protons disponibles », il faut donc comprendre certains protons des groupes OH^- qui entourent les cations Fe^{II} et Fe^{III} .

10

Par l'expression « substitué partiellement », il faut comprendre un échange d'une partie des protons disponibles, par un cation monovalent, par exemple le lithium.

Par « substitué totalement » il faut comprendre l'échange complet des protons H^+ disponibles par un cation monovalent tel que le lithium Li^+ soit $y=1$.

La substitution partielle ou totale des protons des groupes OH^- permet de modifier les temps de charge et décharge de l'électrode conduisant ainsi à des batteries pour lesquelles la disponibilité d'une puissance en continu est nécessaire, tout en conservant la capacité de charge électrique du matériau.

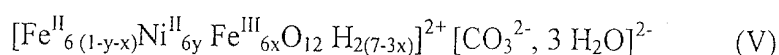
Un autre intérêt de la substitution est de pouvoir utiliser une contre électrode au lithium à -3 Volts, ainsi que l'électrolyte correspondant.

20

Dans un mode de réalisation avantageux, la valeur de y dans la formule IV citée ci-dessus est préférentiellement: $y=1/3$ ou $y=1$.

Dans un mode de réalisation avantageux, le Fe^{II} présent dans le matériau peut être substitué partiellement par des cations bivalents, notamment Ni^{2+} et/ou Co^{2+} pour conduire à une structure de formule générale (V) suivante dans le cas du carbonate dans lequel le Fe^{II} est substitué par Ni^{2+} et les protons H^+ ne sont pas substitués :

25



dans laquelle x est compris de 0 à 1 et $0 < y \leq 1-x$.

Par l'expression « substitué partiellement », il faut comprendre un échange d'une partie des atomes de Fe^{II} par un cation bivalent tels que le nickel et/ou le cobalt de 1% à 50%, préférentiellement de 1% à 40%, préférentiellement de 1% à 30%, préférentiellement de 1% à 20%, préférentiellement de 1% à 10%, préférentiellement de 1% à 5%, notamment 5%.

30

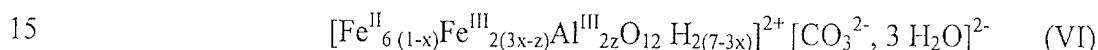
Par conséquent, le Fe^{II} du matériau de l'invention peut être substitué par un atome de nickel, ou par un atome de cobalt ou par les deux.

Il est bien entendu que lorsque le Fe^{II} est substitué, l'atome d'hydrogène des groupes OH^- peut être également substitué par un cation monovalent.

5 La substitution des atomes de Fe^{II} seuls ou des atomes de Fe^{II} et d'hydrogène permet de modifier encore différemment les temps de charge et décharge de l'électrode conduisant ainsi à des utilisations très variées des électrodes constituées avec le matériau de l'invention.

Elle conduit à une diminution de la capacité qui sera fonction de la proportion de la substitution du Fe^{II} .

10 Dans un mode de réalisation avantageux, le Fe^{III} présent dans le matériau peut être substitué partiellement ou totalement par des cations trivalents, notamment Al^{3+} et/ou Co^{3+} pour conduire à une structure de formule générale (VI) suivante dans le cas du carbonate dans lequel le Fe^{III} est substitué par Al^{3+} , et le Fe^{II} et/ou les protons H^+ ne sont pas substitués :



dans laquelle x est compris de 0 à 1 et $0 < z \leq 3x$.

Par conséquent, le Fe^{III} du matériau de l'invention peut être substitué par un atome d'aluminium, ou par un atome de cobalt ou par les deux.

20 L'intérêt de la substitution réside ici à changer le potentiel d'électrode et/ou la stabilité du matériau.

Il est bien entendu que lorsque le Fe^{III} est substitué, l'atome de Fe^{II} peut également être substitué comme indiqué ci-dessus ainsi que le proton des groupes OH^- comme indiqué ci-dessus ou seul l'atome de Fe^{II} peut être substitué comme indiqué ci-dessus ou encore seul
25 l'atome d'hydrogène des groupes OH^- peut être substitué comme indiqué ci-dessus.

La substitution des atomes de Fe^{III} et/ou des atomes de Fe^{II} et/ou des protons des groupes OH^- permet de disposer de temps de charge et décharge très variés adaptables à de multiples applications.

30 Dans un mode de réalisation encore plus avantageux, le matériau défini ci-dessus constitue une cathode ou une anode en fonction du choix d'une contre-électrode présente dans ledit dispositif de stockage d'énergie.

Le fonctionnement d'une pile, batterie ou supercapacité nécessite la présence d'une anode et d'une cathode.

L'anode est l'électrode où a lieu une réaction électrochimique d'oxydation menant à la production d'électrons et constitue le pôle négatif du dispositif de stockage.

La cathode est l'électrode où se produit une réaction électrochimique de réduction menant à la consommation d'électrons et constitue le pôle positif.

5 Lorsque le matériau de l'invention est utilisé comme anode, la contre-électrode est par conséquent la cathode et vice et versa.

A titre d'exemple, lorsque le matériau de l'invention est utilisé en tant que cathode, l'anode peut alors être constituée parmi d'autres d'une électrode au lithium, ou au platine.

10 Lorsque le matériau est utilisé comme anode, la cathode est alors constituée d'autres électrodes bien connues de l'homme du métier et habituellement utilisées pour d'autres types de matériau constituant les électrodes actives.

Un autre avantage de l'invention est donc de pouvoir utiliser le matériau soit en tant que cathode, soit en tant qu'anode en fonction du dispositif de stockage d'énergie désiré en choisissant la contre-électrode adéquate.

15 Dans un mode de réalisation avantageux, ladite contre électrode utilisée avec le matériau de l'invention possède un couple Redox actif ayant une différence de potentiel supérieur à 1 Volt par rapport à l'électrode contenant ledit oxyhydroxysel ferreux ferrique.

20 L'avantage de disposer d'une ddp supérieure à 1 volt réside dans l'augmentation de la puissance délivrée. En effet, plus la ddp (U) est grande, plus la puissance délivrable est grande puisque $P = U \times I$.

Un autre avantage est de limiter le nombre de cellules pour obtenir une tension correspondant aux besoins des appareils électriques ou électroniques déjà existants.

25 Selon un mode de réalisation avantageux, ledit matériau défini ci-dessus est utilisé sous forme de film déposé sur un support, notamment un support métallique tel que l'acier, le cuivre ou un oxyde tel que l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) ou un support de carbone, en particulier du graphite, l'épaisseur du film déposé pouvant varier entre environ 0,1 μm et 0,1 mm, préférentiellement d'environ 10 μm d'épaisseur à environ 0,1 mm d'épaisseur, en particulier environ 0,1 mm.

Par le terme « film », il faut comprendre une fine pellicule déposée sur un support.

30 Le support peut être métallique tel que l'acier ou le cuivre ou un oxyde d'étain ou du carbone tel que le graphite. Le support est très important pour le fonctionnement du dispositif de stockage puisque qu'un film déposé sur un support d'or ou autres ne provoque aucun signal en spectroscopie Mössbauer (figure 3).

La figure 4b présente les courbes voltampérométriques obtenues avec un film de l'invention contenant 100 mg de matériau sous forme de carbonate: $\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{O}_{12}\text{H}_8\text{CO}_3$, ($\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})^*$ ou GR^*), tel que défini ci-dessus et déposé sur un support.

Un autre avantage de l'invention est de pouvoir constituer aisément une électrode par simple dépôt d'un film de l'invention sur un support.

Dans un mode de réalisation encore plus avantageux, l'épaisseur du film défini ci-dessus est de 10 μm , préférentiellement 20 μm , encore plus préférentiellement 30 μm , notamment 40 μm , en particulier 50 μm , plus préférentiellement 60 μm , plus préférentiellement 70 μm , plus préférentiellement 80 μm , notamment 90 μm , en particulier 100 μm .

Selon un mode de réalisation avantageux, ledit matériau défini ci-dessus est utilisé sous forme de composite et comprend de plus un liant tel que de l'huile ou de la paraffine.

Par « composite », il faut comprendre un mélange de carbone, notamment de graphite avec le matériau de l'invention.

Par « liant », il faut comprendre un produit qui permet de lier le graphite avec le matériau de l'invention pour maintenir la cohésion du composite sans masquer une part importante de la surface électrochimiquement active.

Plusieurs liants peuvent être utilisés, notamment des polymères contenant des groupements donnant lieu à des liaisons chimiques ou hydrogènes tels que des groupes hydroxyles, carboxyles ou amides.

Des exemples de liants, sans être limités à ceux-ci sont le polytetrafluoroéthylène (PTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polyacrylonitrile (PAN), l'acide polyacrylique, le polyacrilamide, les élastomères tels que les caoutchouc styrène /butadiène (SBR), acrylonitrile/butadiène (NBR).

Préférentiellement, les liants de l'invention sont choisis parmi l'huile ou la paraffine.

La figure 4a compare les courbes voltampérométriques obtenues avec un composite de l'invention à base de carbone et contenant 100 mg de matériau sous forme de carbonate (GR^* , l'oxyhydroxycarbonate ferrique) tel que défini ci-dessus, et avec du carbone pur.

Lorsque l'électrode au carbone pure est utilisée, aucun signal visible dans le sens de la réduction ou de l'oxydation ne peut être obtenu alors qu'avec le composite ou le film de l'invention un signal de grande amplitude est obtenu quel que soit le sens (réduction ou oxydation).

Dans un mode de réalisation avantageux, le liant utilisé dans le matériau défini ci-dessus est de la paraffine et ledit matériau composite comprend une matrice de carbone mélangée à l'oxyhydroxysel ferreux ferrique, le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /carbone (m/m) étant compris d'environ 0,1 à environ 100, préférentiellement d'environ 0,1 à environ 10, préférentiellement d'environ 1 à environ 10, et avantageusement de 8 à 10, et le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /paraffine (m/m) étant compris d'environ 1 à environ 10, et avantageusement d'environ 8 à environ 10.

Par l'expression « matrice de carbone », il faut comprendre une source de carbone en poudre qui peut être du graphite mais sans être limité à celui-ci.

La proportion du matériau de l'invention par rapport au carbone est importante pour le bon fonctionnement de l'électrode.

En dessous d'un rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /carbone (m/m) d'environ 0,1, le matériau ne sera plus fonctionnel.

Dans un autre mode de réalisation, le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /carbone (m/m) ci-dessus défini peut être compris d'environ plus de 10 à environ 100 et le matériau aura les mêmes propriétés de fonctionnement que lorsque ledit rapport ci-dessus est ≤ 10 mais deviendra plus coûteux à produire voire mécaniquement moins résistant.

De la même manière, la proportion du matériau de l'invention par rapport au liant, notamment de la paraffine, est également importante pour le bon fonctionnement de l'électrode.

En deçà d'un rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /paraffine (m/m) égal à 0,1, une interaction trop forte du liant avec le matériau conduisant à un recouvrement trop important entraîne une baisse de la surface active.

Au delà d'un rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /paraffine (m/m) égal à 10, il ne permet plus une bonne adhésion du polymère de l'invention avec l'électrode.

Selon un mode de réalisation plus avantageux, le liant utilisé dans le matériau défini ci-dessus est de l'huile et ledit matériau composite comprend une matrice de carbone mélangée à l'oxyhydroxysel ferreux ferrique, le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /carbone (m/m) étant compris d'environ 0,1 à environ 100, préférentiellement d'environ 0,1 à environ 10, préférentiellement d'environ 1 à environ 10, et avantageusement de 8 à 10 et le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /huile (m/m) étant compris d'environ 1 à environ 10, et avantageusement d'environ 8 à environ 10.

Comme indiqué ci-dessus, la proportion du matériau de l'invention par rapport au carbone et par rapport au liant, notamment de l'huile est importante pour le bon fonctionnement de l'électrode.

Dans un mode de réalisation avantageux, l'invention concerne l'utilisation d'un matériau défini ci-dessus, dans laquelle la cellule dudit dispositif de stockage comprend un électrolyte, en particulier NaHCO_3 dans le cas du carbonate.

Par « cellule » il faut comprendre l'ensemble des différents éléments qui constitue le dispositif de stockage d'énergie.

Par « électrolyte », il faut comprendre toute substance ou composé qui, à l'état liquide ou en solution, ou sous forme de gel permet le passage du courant électrique par déplacement d'ions et en particulier de protons.

Selon un mode de réalisation avantageux, l'invention concerne l'utilisation d'un matériau tel que défini ci-dessus dans laquelle la différence de potentiel (ddp) de ladite cellule dudit dispositif de stockage est comprise d'environ 1V à environ 4V, préférentiellement d'environ 3V à environ 4V, en particulier 1,8V.

Par « différence de potentiel » il faut comprendre la tension électrique mesurée entre l'anode et la cathode.

Si la ddp est inférieure à 1V, elle est trop faible pour pouvoir faire fonctionner les appareils électriques.

A l'opposé, si elle est trop élevée, au-delà de 4V, elle ne pourra être utilisée dans la majeure partie des appareils électriques ou électroniques actuels qui ont été conçus pour les autres types de piles ou batteries.

L'avantage d'une tension de 1,8 V est de pouvoir fonctionner avec la majeure partie des appareils électriques ou électroniques actuels les plus courants.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un film déposé sur un support, notamment un support métallique tel que l'acier, le cuivre ou un oxyde tel que l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) ou un support de carbone, en particulier du graphite et comprenant au moins un oxyhydroxysel ferreux ferrique de formule générale (I), (II), (III), (IV), (V) ou (VI) définie ci-dessus et,

dans laquelle A^{n-} est un anion de charge n, n prenant les valeurs 1, 2 ou 3, notamment 2, m est un nombre entier variant de 1 à 10, notamment de 1 à 4, avantageusement 3, et x est compris de 0 à 1, l'épaisseur du film déposé pouvant varier entre environ 0,1 μm et 0,1 mm.

Selon encore un autre aspect, l'invention concerne un composite comprenant au moins un oxyhydroxysel ferreux ferrique de formule générale (I), (II), (III), (IV), (V) ou (VI) définie ci-dessus et,

dans laquelle A^{n-} est un anion de charge n , n prenant les valeurs 1, 2 ou 3, notamment 2, m est un nombre entier variant de 1 à 10, notamment de 1 à 4, avantageusement 3, et x est compris de 0 à 1.

Selon un mode de réalisation avantageux, le composite défini ci-dessus, comprend de plus un liant, notamment de l'huile ou de la paraffine.

Selon un mode de réalisation plus avantageux, l'invention concerne un composite défini ci-dessus, dans lequel ledit liant est de la paraffine et ledit matériau composite comprend une matrice de carbone mélangée à l'oxyhydroxysel ferreux ferrique, le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /carbone (m/m) étant compris d'environ 0,1 à environ 100, préférentiellement d'environ 0,1 à environ 10, préférentiellement d'environ 1 à environ 10, et avantageusement de 8 à 10, et le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /paraffine (m/m) étant compris d'environ 1 à environ 10, et avantageusement d'environ 8 à environ 10.

Dans un mode de réalisation encore plus avantageux, l'invention concerne un composite défini ci-dessus dans lequel ledit liant est de l'huile et ledit matériau composite comprend une matrice de carbone mélangée à l'oxyhydroxysel ferreux ferrique, le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /carbone (m/m) étant compris d'environ 0,1 à environ 100, préférentiellement d'environ 0,1 à environ 10, préférentiellement d'environ 1 à environ 10, et avantageusement de 8 à 10 et le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /huile (m/m) étant compris d'environ 1 à environ 10, et avantageusement d'environ 8 à environ 10.

Dans un mode de réalisation avantageux, l'invention concerne un film ou composite définis ci-dessus, dans lequel A^{n-} représente CO_3^{2-} .

Les figures 5, 6a et 6b comparent les spectres Mössbauer obtenus avec une référence de GR*(1) (obtenu par oxydation violente d'un hydroxycarbonate ferreux ferrique selon l'exemple 2) et un matériau de l'invention sous forme de composite à 50 mg de GR*(1) (figure 6a) et 100 mg de GR*(1) (figure 6b) respectivement.

Les spectres obtenus sont similaires qu'il s'agisse de la référence ou des composites et ce quelle que soit la quantité de matériau utilisée. De plus, cela indique que même après des cycles redox, les matériaux de l'invention ont des propriétés similaires à celles qu'ils possèdent à l'origine.

Le tableau I présente les paramètres hyperfins mesurés à température ambiante pour les deux composites et la référence de GR*(1).

Type d'électrode	QS (mm/s)	IS (mm/s)	Γ (mm/s)
Référence GR*(1)	0,70	0,26	0,25
Composite carbone/50 mg GR*(1)	0,70	0,26	0,23
Composite carbone/100 mg GR*(1)	0,70	0,26	0,24

TABLEAU I

- 5 QS : (quadrupole splitting) écart quadrupolaire ; IS : (isomer shift) déplacement isomérique, Γ ; demi-largeur d'un pic à mi-hauteur

Dans un mode de réalisation avantageux, le film ou le composite défini ci-dessus est utilisé comme cathode ou anode d'un dispositif de stockage d'énergie en fonction du choix de la contre-électrode.

- 10 Dans un autre aspect, l'invention concerne un dispositif de stockage d'énergie tel que pile, batterie, accumulateur ou supercapacité comprenant une cathode ou une anode constituée d'un film ou d'un composite défini ci-dessus..

- Par conséquent, un autre avantage de l'invention est de pouvoir utiliser les électrodes ci-dessus définies pour la mise en œuvre de dispositifs de stockage tels que des piles, des batteries, des accumulateurs ou des supercapacités ayant une capacité théorique supérieure de 15 50% à la capacité théorique des piles. batteries, accumulateurs ou supercapacités actuellement commercialisés, possédant une vitesse de charge et décharge très rapide de l'ordre de quelques minutes par rapport aux piles ion-Lithium existant actuellement et constitués de matériau non polluant et facilement éliminable ou recyclable.

- 20 Selon un mode de réalisation avantageux, le dispositif de stockage d'énergie tel que pile, batterie, accumulateur ou supercapacité définis ci-dessus, comprend de plus un électrolyte, en particulier NaHCO_3 dans le cas du carbonate.

Selon encore un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de mise en œuvre d'un dispositif de stockage d'énergie tel que pile, batterie, accumulateur ou

supercapacité comprenant une étape de protonation ou déprotonation du matériau défini ci-dessus.

Lors de la déprotonation interne au matériau, au cours de laquelle certains ions OH^- deviennent O^{2-} , il y a perte de protons résultant d'une oxydation transformant corrélativement des ions Fe^{II} en Fe^{III} .

Le matériau de l'invention constitue alors une anode.

Inversement, lors de la protonation interne au matériau, au cours de laquelle certains O^{2-} deviennent ions OH^- , puis les OH^- deviennent H_2O , il y a gain de protons résultant d'une réduction transformant corrélativement des ions Fe^{III} en Fe^{II} .

Le matériau de l'invention constitue alors une cathode.

Dans le cas de batteries, accumulateurs ou supercapacités, ces deux fonctions alternent, selon que le dispositif débite du courant ou qu'il se charge.

Selon encore un autre aspect, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un composite défini ci-dessus, comprenant les étapes suivantes :

- a. Malaxage dans une matrice de carbone d'oxyhydroxysel ferreux ferrique de formule générale (I), (II), (III), (IV), (V) ou (VI) définie ci-dessus, pour obtenir un mélange matrice-oxyhydroxysel ferreux ferrique,
- b. Chauffage à une température comprise d'environ 30°C à 90°C , préférentiellement d'environ 45°C à 80°C , préférentiellement d'environ 60°C à 70°C en particulier 60°C dudit mélange avec de l'huile ou de la paraffine pour obtenir un composite.

Le chauffage avec l'huile ou la paraffine permet d'effectuer la liaison et de permettre la mise en forme du composite avec la forme du support de l'électrode.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un film défini ci-dessus, comprenant une étape de dépôt du matériau, soit chimique ou électrochimique en phase aqueuse ou par voie sèche, soit par « spindropping »,

Les termes « dépôt chimique », « dépôt électrochimique », et « spindropping », sont des techniques bien connues de l'homme du métier.

Le procédé par dépôt chimique ou électrochimique permet d'obtenir un film plus stable lorsque qu'il est immergé dans une solution d'électrolyte (NaHCO_3 0,04M).

Dans un autre mode de réalisation, le procédé de fabrication d'un film, défini ci-dessus, comprend les étapes suivantes :

- a. dépôt d'une couche fine d'environ 0,1 μm d'épaisseur à environ 0,1 mm d'épaisseur, préférentiellement d'environ 10 μm d'épaisseur à environ 0,1 mm d'épaisseur, en particulier environ 0,1 mm d'oxyhydroxysel ferreux ferrique de formule générale (I), (II), (III), (IV), (V) ou (VI) défini ci-dessus, sur un support tel que défini ci-dessus, pour obtenir un d'oxyhydroxysel ferreux ferrique supporté,
- b. séchage à une température comprise d'environ 15°C à 40°C, préférentiellement d'environ 20°C à 30°C, en particulier d'environ 20°C à environ 25°C du produit obtenu à l'étape précédente pour obtenir un film.

5

10

DESCRIPTION DES FIGURES

Les figures 1 a-d, représentent les spectres Mössbauer obtenus respectivement à une température de 16, 50, 60 et 78 K avec le matériau (GR*), oxyhydroxycarbonate ferrique de formule $[\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{O}_{12}\text{H}_8]^{2+}\text{CO}_3^{2-}$ et préparé par oxydation violente avec H_2O_2 de l'hydroxycarbonate ferreux ferrique $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}\text{CO}_3^{2-}$ de l'exemple 2.

L'axe des ordonnées correspond à la transmittance en % et l'axe des abscisses correspond à la vitesse en mm/s.

Les figures 2 b, d, f, h, j représentent les spectres Mössbauer mesurés à 78 K pour des échantillons d'oxyhydroxycarbonate ferreux ferrique $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_{6x}\text{O}_{12}\text{H}_{2(7-3x)}\text{CO}_3$ en faisant varier x (Fig.2b : x = 0,33 ; Fig.2d : x = 0,50 ; Fig.2f : x = 0,63 ; Fig.2h : x = 0,78 ; Fig.2j : x = 1).

L'axe des ordonnées correspond à la transmittance en % et l'axe des abscisses correspond à la vitesse en mm/s.

Les figures 2a, c, e, g, i représentent les déconvolutions des spectres afférents, b, d, f, h, j : les abondances relatives de composantes sont indiquées.

La figure 3 représente le spectre Mössbauer obtenu à température ambiante avec le matériau de l'invention (GR*) sous forme de film déposé sur un substrat d'or.

L'axe des ordonnées correspond à l'intensité en unités arbitraires et l'axe des abscisses correspond à la vitesse en mm/s.

Les figures 4a-b représentent les courbes voltampérométriques obtenues à partir du matériau GR*, l'oxyhydroxycarbonate ferrique, $[\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{O}_{12}\text{H}_8]^{2+}[\text{CO}_3^{2-}, 3\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ sous différentes formes à 100 mg de GR*.

La figure 4a représente la courbe obtenue avec un composite de GR* avec du carbone (trait plein) de l'exemple 3 ou une référence de carbone seul (traits pointillés).

L'axe des ordonnées correspond au courant obtenu en μA et l'axe des abscisses correspond au potentiel en volts.

La figure 4b représente la courbe obtenue avec un film de GR* de l'exemple 4 (les traits pleins et traits pointillés correspondant à deux cycles).

L'axe des ordonnées correspond au courant obtenu en μA et l'axe des abscisses correspond au potentiel en volts.

La figure 5 représente le spectre Mössbauer obtenu avec le matériau de l'invention (GR*) de référence.

L'axe des ordonnées correspond à l'intensité en unités arbitraires et l'axe des abscisses correspond à la vitesse en mm/s.

Les figures 6a-b représentent le spectre Mössbauer obtenu avec le matériau de l'invention (GR*) sous forme de composite.

5 La figure 6a correspond au composite de carbone avec 50 mg de GR*.

L'axe des ordonnées correspond à l'intensité en unités arbitraires et l'axe des abscisses correspond à la vitesse en mm/s.

La figure 6b correspond au composite de carbone avec 100 mg de GR*.

10 L'axe des ordonnées correspond à l'intensité en unités arbitraires et l'axe des abscisses correspond à la vitesse en mm/s.

EXEMPLES

EXEMPLE 1: Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie de réflexion Mössbauer utilisant l'appareil MIMOS a été employée pour déterminer l'état d'oxydation du fer dans les composites et les films. L'appareil MIMOS opère par géométrie de rétrodiffusion pour détecter les radiations réémises (14,4 keV pour les rayons-gamma et 6,4 keV pour les rayons-X). MIMOS est également utilisé pour étudier les composés du fer présents sur le sol de la planète Mars. (NASA et Agence Européenne Spatiale)

Les spectres Mössbauer ont été calibrés en utilisant une feuille de fer à température ambiante et ont été ajustés avec des lignes de forme Lorentzienne et un seul doublet quadrupolaire ferrique.

EXEMPLE 2 : Préparation du matériau

L'hydroxycarbonate ferreux ferrique stœchiométrique $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}\text{CO}_3^{2-}$ GR(CO_3^{2-}) est préparé par synthèse chimique, soit par oxydation d'un précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en présence d'ions carbonate comme décrit par Génin et al. (2006, Geoscience), soit par co-précipitation des ions Fe^{II} et Fe^{III} en présence d'anions comme décrit par Ruby et al. (2006, Geoscience).

Cet hydroxycarbonate ferreux ferrique est alors déprotoné complètement avec un oxydant violent tel que H_2O_2 en excès (GR* (1)) ou à l'air après séchage (GR* (2)), comme décrit dans Génin et al. (2006, Geoscience) pour former l'oxyhydroxycarbonate ferrique de formule $[\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{O}_{12}\text{H}_8]^{2+}\text{CO}_3^{2-}$ (GR*(1) ou (2)).

Le produit obtenu est caractérisé par diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer, spectrométrie de vibration (Raman ou infra rouge) et microscopie électronique par transmission.

Les paramètres Mössbauer de GR(CO_3^{2-}) et GR* sont présentés dans le tableau II ci-après :

Echantillon	T (K)		δ (mm s ⁻¹)	(Δ) ou ε (mm s ⁻¹)	($\delta\Delta$) (mm s ⁻¹)	(H) (kOe)	(δH) (kOe)	RA %
GR(CO ₃ ²⁻)	12 K	D_1	1,29	2,91				49
		D_2	1,29	2,57				19
		D_3	0,50	0,40				32
GR* (1)	16 K	S_1	0,48	~0,00		447	25	51
		S_2	0,48	~0,00		401	42	15
		S_3	0,48	~0,00		480	16	34
	78 K	D_1	0,47	0,88	0,41			67
		D_3	0,47	0,60	0,30			33
GR*(2)	16 K	S_1	0,48	~0,00		477	21	70
		S_3	0,48	~0,00		440	37	30
	10 K	D	0,47	0,77	0,22			100

Tableau II : Paramètres Mössbauer de GR(CO₃²⁻) , GR*(1) obtenu par oxydation violente de GR(CO₃²⁻) et GR*(2) obtenu par oxydation à l'air par séchage de GR(CO₃²⁻).

5 δ : déplacement isomérique

Δ et $\delta\Delta$: écart quadrupolaire et déviation standard

ε : déplacement du quadrupole

Le tableau II montre que GR(CO₃²⁻) est paramagnétique en dessous de 12 K. Son spectre Mössbauer présente trois doublets à 12 K (D_1 , D_2 et D_3). D_1 et D_2 correspondent aux ions Fe^{II} et D_3 correspond aux ions Fe^{III}.

GR*(1) obtenu par oxydation violente ne présente pas de trace d'ions Fe^{II} confirmant l'oxydation totale de GR(CO₃²⁻).

GR*(2) obtenu par oxydation à l'air ne présente pas non plus de trace d'ions Fe^{II}.

Les spectres Mössbauer de (GR* (1) obtenus à 16 K, 50 K, 60 K et 78 K sont représentés dans les figures 1a, 1b, 1c et 1d.

EXEMPLE 3: Préparation des composites

L'oxyhydroxycarbonate (GR*(1)) et le carbone en poudre sont mélangés avec de la paraffine ou de l'huile en tant que liant. Dans le cas de la paraffine, les composites sont

fabriqués en mélangeant 250 mg de carbone et 50 ou 100 mg de GR*(1), puis le mélange est chauffé en présence de 100 mg de paraffine pour lier le tout.

Les spectres Mössbauer des composites obtenus avec 50 ou 100 mg de GR*(1) (figure 6A et 6B) sont comparables à celui de GR*(1).

5

EXEMPLE 4: Préparation des films

Les films fins de GR*(1) ont été préparés sur des supports de carbone ou des supports métalliques ou des supports d'oxyde tel que l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) par dépôt chimique ou électrochimique d'un sédiment fin puis séchage à 60°C ou par « spindropping » d'un sédiment fin puis séchage à température ambiante.

10

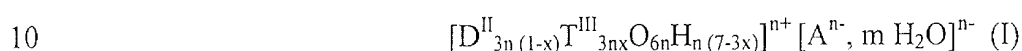
EXEMPLE 5: Etudes électrochimiques

Les courbes voltampérométriques des composites et des films ont été obtenues en utilisant ces matériaux en tant qu'électrode de travail. Une électrode d'Ag/AgCl a été utilisée en tant qu'électrode de référence pour la caractérisation des composites et une pseudo-référence a été utilisée pour les films. Ces électrodes ont été maintenues en contact avec une solution de NaHCO_3 0,04M. Le pH de la solution a été tamponné à 8-9 par le carbonate. Les études électrochimiques ont été effectuées sur un potentiostat Autolab PGSTAT12 contrôlé avec un logiciel PGES pour le balayage en tension.

20

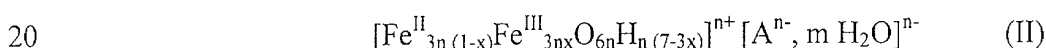
Revendications

- 5 1. Utilisation d'un matériau comprenant au moins un composé apparenté à un hydroxyde double lamellaire (HDL) ferreux ferrique, ledit composé comportant au moins un cation divalent D^{II} , et au moins un cation trivalent T^{III} , de formule générale suivante :



- dans laquelle A^{n-} est un anion de charge n , n prenant les valeurs 1, 2 ou 3, notamment 2, m est un nombre entier variant de 1 à 10, notamment de 1 à 4, avantageusement 3, et x est compris de 0 à 1,
15 pour la mise en oeuvre d'une électrode.

2. Utilisation selon la revendication 1, d'un matériau comprenant au moins un oxyhydroxysel ferreux ferrique de formule générale (II) suivante :

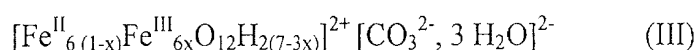


- dans laquelle A^{n-} est un anion de charge n , n prenant les valeurs 1, 2 ou 3, notamment 2, m est un nombre entier variant de 1 à 10, notamment de 1 à 4, avantageusement 3, et x est compris de 0 à 1,
25 lequel oxyhydroxysel ferreux ferrique peut être modifié de façon partielle par la substitution partielle ou totale d'au moins un de ses éléments, pour la mise en oeuvre d'une électrode non polluante

3. Utilisation d'un matériau selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la capacité
30 théorique d'énergie électrique de ladite électrode est supérieure ou égale à 160 Ah/kg.

4. Utilisation d'un matériau selon l'une des revendication 1 à 3, pouvant être mis en œuvre dans des dispositifs de stockage d'énergie tels que des piles électriques, des batteries, des accumulateurs ou des supercapacités.

5 5. Utilisation d'un matériau selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel Aⁿ représente CO₃²⁻ conduisant à la formule suivante :

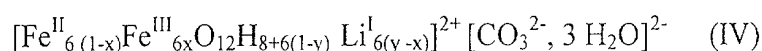


dans laquelle x est compris de 0 à 1.

10

6. Utilisation d'un matériau selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel les protons H⁺ disponibles des groupes OH⁻ sont substitués partiellement ou totalement par des cations monovalents, notamment Li⁺ pour conduire à une structure de formule générale (IV) suivante dans le cas du carbonate dans lequel les protons sont substitués par du lithium:

15

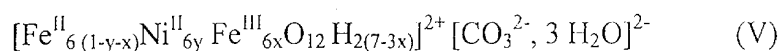


dans laquelle x est compris de 0 à 1 et 1 ≥ y ≥ x.

20

7. Utilisation d'un matériau selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le Fe^{II} est substitué partiellement par des cations bivalents, notamment Ni²⁺ et/ou Co²⁺ pour conduire à une structure de formule générale (V) suivante dans le cas du carbonate dans lequel le Fe^{II} est substitué par Ni²⁺ et les protons H⁺ ne sont pas substitués :

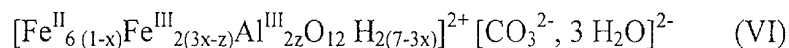
25



dans laquelle x est compris de 0 à 1 et 0 < y ≤ 1-x.

30

8. Utilisation d'un matériau selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le Fe^{III} est substitué partiellement ou totalement par des cations trivalents, notamment Al³⁺ et/ou Co³⁺ pour conduire à une structure de formule générale (VI) suivante dans le cas du carbonate dans lequel le Fe^{III} est substitué par Al³⁺, et le Fe^{II} et/ou les protons H⁺ ne sont pas substitués :



dans laquelle x est compris de 0 à 1 et $0 < z \leq 3x$.

- 5 9. Utilisation d'un matériau selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle ledit matériau constitue une cathode ou une anode, associé à une contre-électrode correspondante présente dans ledit dispositif de stockage d'énergie.
- 10 10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle ladite contre-électrode possède un couple redox actif ayant une différence de potentiel supérieur à 1 Volt par rapport à l'électrode contenant ledit oxyhydroxysel ferreux ferrique.
- 15 11. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle ledit matériau est sous forme de film déposé sur un support, notamment un support métallique tel que l'acier, le cuivre ou un oxyde tel que l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) ou un support de carbone, en particulier du graphite, l'épaisseur du film déposé pouvant varier entre environ 0,1 μm et 0,1 mm, préférentiellement d'environ 10 μm d'épaisseur à environ 0,1 mm d'épaisseur, en particulier environ 0,1 mm.
- 20 12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle ledit matériau est sous forme de composite et comprend de plus un liant, tel que de l'huile ou de la paraffine.
- 25 13. Utilisation selon la revendication 12, dans laquelle ledit liant est de la paraffine et ledit matériau composite comprend une matrice de carbone mélangée à l'oxyhydroxysel ferreux ferrique, le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique/carbone (m/m) étant compris d'environ 0,1 à environ 100, préférentiellement d'environ 0,1 à environ 10, préférentiellement d'environ 1 à environ 10, et avantageusement de 8 à 10, et le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /paraffine (m/m) étant compris d'environ 1 à environ 10, et

30 avantageusement d'environ 8 à environ 10.
14. Utilisation selon la revendication 12, dans laquelle ledit liant est de l'huile et ledit matériau composite comprend une matrice de carbone mélangée à

l'oxyhydroxysel ferreux ferrique, le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /carbone (m/m) étant compris d'environ 0,1 à environ 100, préférentiellement d'environ 0,1 à environ 10, préférentiellement d'environ 1 à environ 10, et avantageusement de 8 à 10 et le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /huile (m/m) étant compris d'environ 1 à environ 10, et avantageusement d'environ 8 à environ 10.

15. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 14, dans laquelle la cellule dudit dispositif de stockage comprend un électrolyte, en particulier NaHCO_3 dans le cas du carbonate.

16. Utilisation selon la des revendication 15, dans laquelle la différence de potentiel (ddp) de ladite cellule dudit dispositif de stockage est comprise d'environ 1 V à environ 4 V, préférentiellement d'environ 3 V à environ 4 V, en particulier 1,8 V.

17. Film déposé sur un support, notamment un support métallique tel que l'acier, le cuivre ou un oxyde tel que l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) ou un support de carbone, en particulier du graphite et comprenant au moins un oxyhydroxysel ferreux ferrique de formule générale (I), (II), (III), (IV), (V) ou (VI) définie dans les revendications 1, 2 et 5 à 8 respectivement et,

dans laquelle A^{n-} est un anion de charge n , n prenant les valeurs 1, 2 ou 3, notamment 2, m est un nombre entier variant de 1 à 10, notamment de 1 à 4, avantageusement 3, et x est compris de 0 à 1, l'épaisseur du film déposé pouvant variée entre environ 0,1 μm et 0,1 mm.

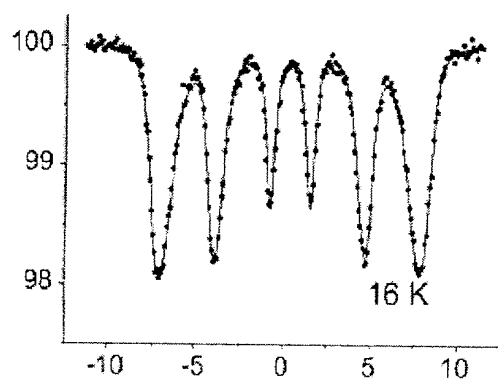
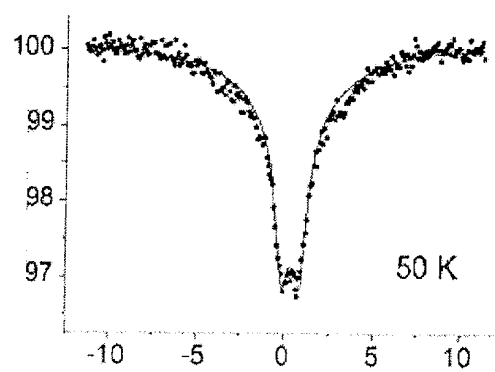
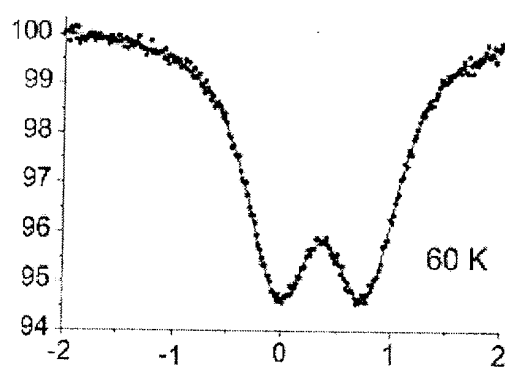
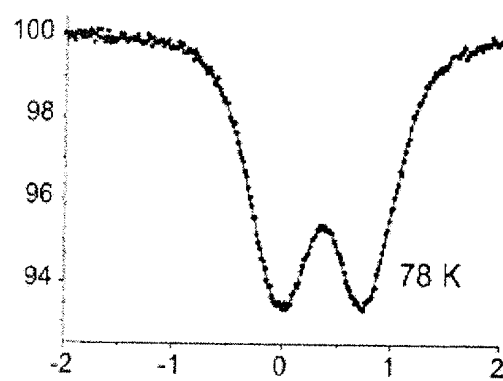
18. Composite comprenant au moins un oxyhydroxysel ferreux ferrique de formule générale (I), (II), (III), (IV), (V) ou (VI) définie dans les revendications 1, 2 et 5 à 8 respectivement et,

dans laquelle A^{n-} est un anion de charge n , n prenant les valeurs 1, 2 ou 3, notamment 2, m est un nombre entier variant de 1 à 10, notamment de 1 à 4, avantageusement 3, et x est compris de 0 à 1.

19. Composite selon la revendication 18, comprenant de plus un liant, notamment de l'huile ou de la paraffine.
- 5 20. Composite selon la revendication 19, dans lequel ledit liant est de la paraffine et ledit matériau composite comprend une matrice de carbone mélangée à l'oxyhydroxysel ferreux ferrique, le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /carbone (m/m) étant compris d'environ 0,1 à environ 100, préférentiellement d'environ 0,1 à environ 10, préférentiellement d'environ 1 à environ 10, et avantageusement de 8 à 10, et le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /paraffine
10 (m/m) étant compris d'environ 1 à environ 10, et avantageusement d'environ 8 à environ 10.
- 15 21. Composite selon la revendication 19, dans lequel ledit liant est de l'huile et ledit matériau composite comprend une matrice de carbone mélangée à l'oxyhydroxysel ferreux ferrique, le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /carbone (m/m) étant compris d'environ 0,1 à environ 100, préférentiellement d'environ 0,1 à environ 10, préférentiellement d'environ 1 à environ 10, et avantageusement de 8 à 10 et le rapport oxyhydroxysel ferreux ferrique /huile
20 (m/m) étant compris d'environ 1 à environ 10, et avantageusement d'environ 8 à environ 10.
22. Film ou composite selon l'une des revendications 17 à 21, dans lequel Aⁿ⁻ représente CO₃²⁻.
- 25 23. Film ou composite selon l'une des revendications 17 à 22, utilisé comme cathode ou anode d'un dispositif de stockage d'énergie en fonction du choix de la contre-électrode.
- 30 24. Dispositif de stockage d'énergie tel que pile, batterie, accumulateur ou supercapacité comprenant une cathode ou une anode constituée d'un film ou d'un composite selon l'une des revendications 17 à 23.

25. Dispositif de stockage d'énergie tel que pile, batterie, accumulateur ou supercapacité selon la revendication 24, comprenant de plus un électrolyte, en particulier NaHCO_3 dans le cas du carbonate.
- 5 26. Procédé de mise en œuvre d'un dispositif de stockage d'énergie tel que pile, batterie, accumulateur ou supercapacité comprenant une étape de protonation ou déprotonation du matériau défini dans la revendication 1.
- 10 27. Procédé de fabrication d'un composite tel que défini dans l'une des revendications 18 à 22, comprenant les étapes suivantes :
- a. Malaxage dans une matrice de carbone d'oxyhydroxysel ferreux ferrique de formule générale (I), (II), (III), (IV), (V) ou (VI) définie dans les revendications 1, 2 et 5 à 8 respectivement, pour obtenir un mélange matrice-oxyhydroxysel ferreux ferrique,
 - 15 b. Chauffage à une température comprise d'environ 30°C à 90°C, préférentiellement d'environ 45°C à 80°C, préférentiellement d'environ 60°C à 70°C en particulier 60°C dudit mélange avec de l'huile ou de la paraffine pour obtenir un composite.
- 20 28. Procédé de fabrication d'un film tel que défini dans la revendication 17, comprenant une étape de dépôt soit chimique ou électrochimique en phase aqueuse, ou par voie sèche, soit par « spindropping »,
- 25 29. Procédé de fabrication d'un film selon la revendication 28, comprenant les étapes suivantes :
- a. dépôt d'une couche fine d'environ 0,1 μm d'épaisseur à environ 0,1 mm d'épaisseur, préférentiellement d'environ 10 μm d'épaisseur à environ 0,1 mm d'épaisseur, en particulier environ 0,1 mm d'oxyhydroxysel ferreux ferrique de formule générale (I), (II), (III), (IV), (V) ou (VI) définie dans les revendications 1, 2 et 5 à 8 respectivement, sur un support tel que
 - 30 défini dans la revendication 4, pour obtenir un d'oxyhydroxysel ferreux ferrique supporté,

- b. séchage à une température comprise d'environ 15°C à 40°C, préférentiellement d'environ 20°C à 30°C, en particulier d'environ 20°C à environ 25°C du produit obtenu à l'étape précédente pour obtenir un film.

**Figure 1A****Figure 1B****Figure 1C****Figure 1D**

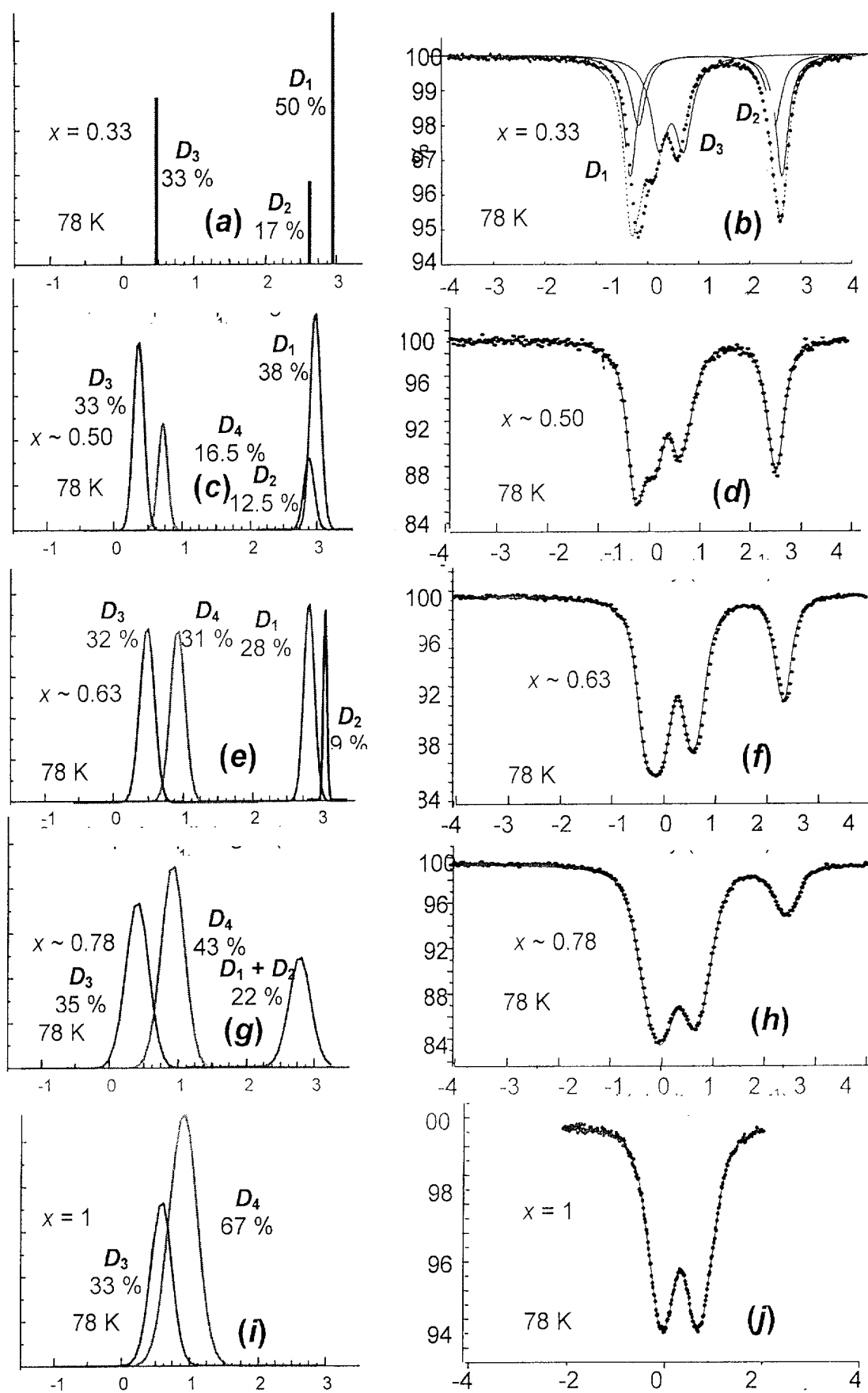
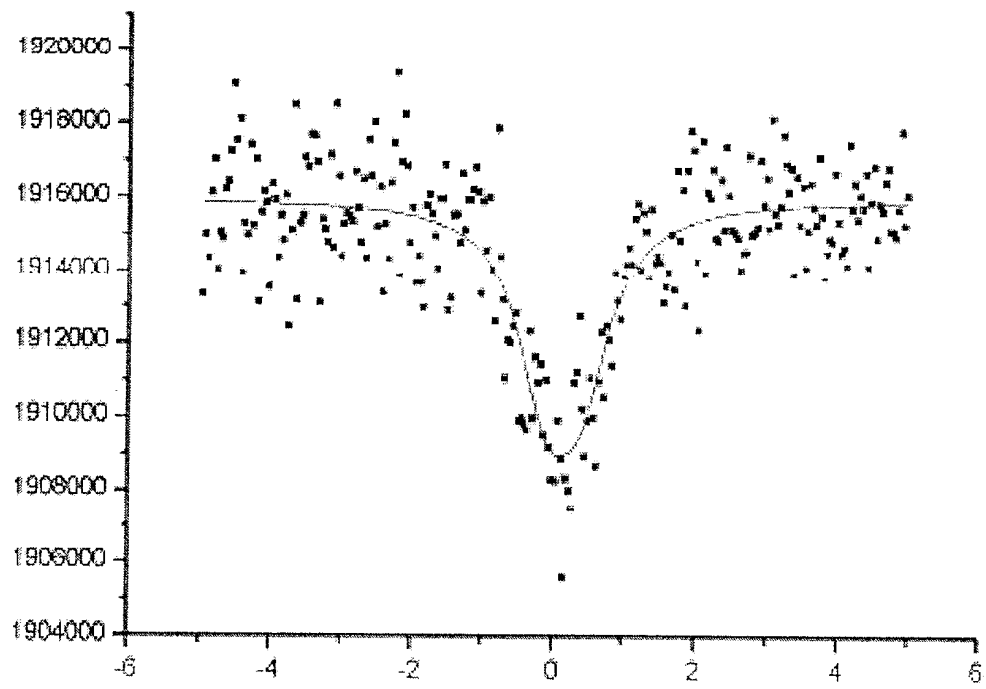


Figure 2

**Figure 3**

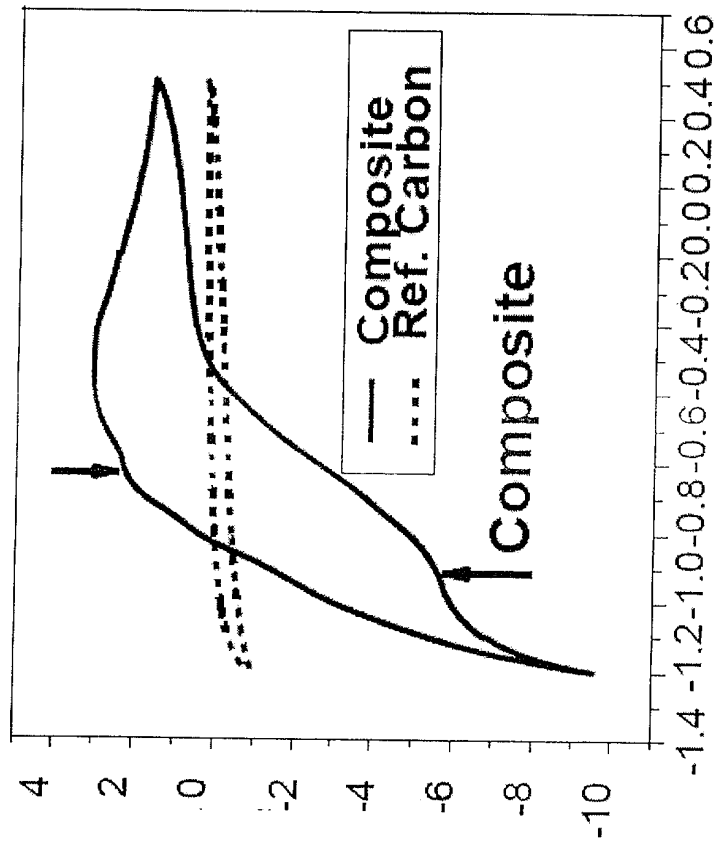


Figure 4A

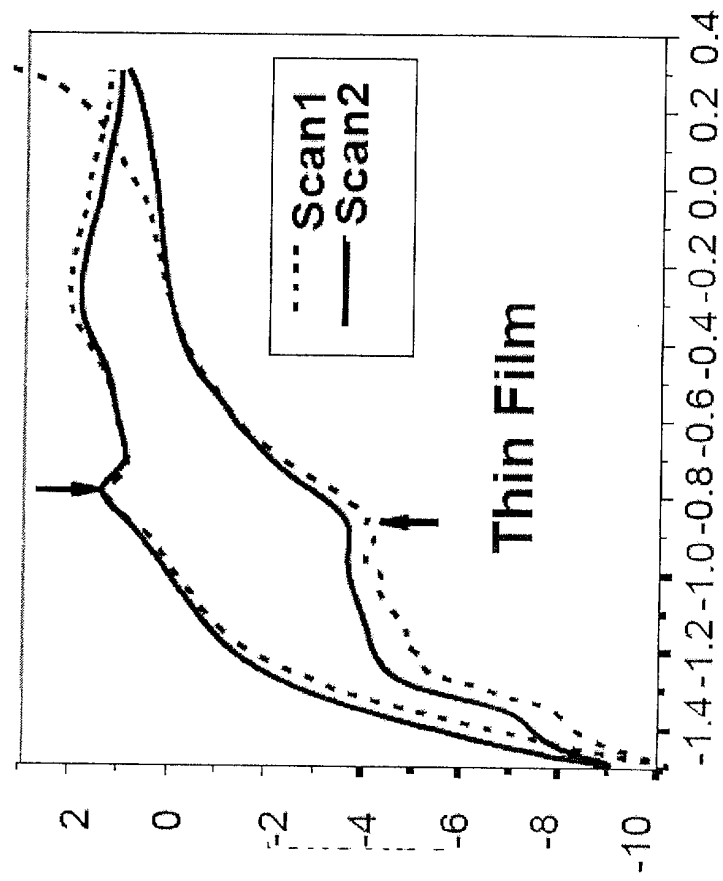


Figure 4B

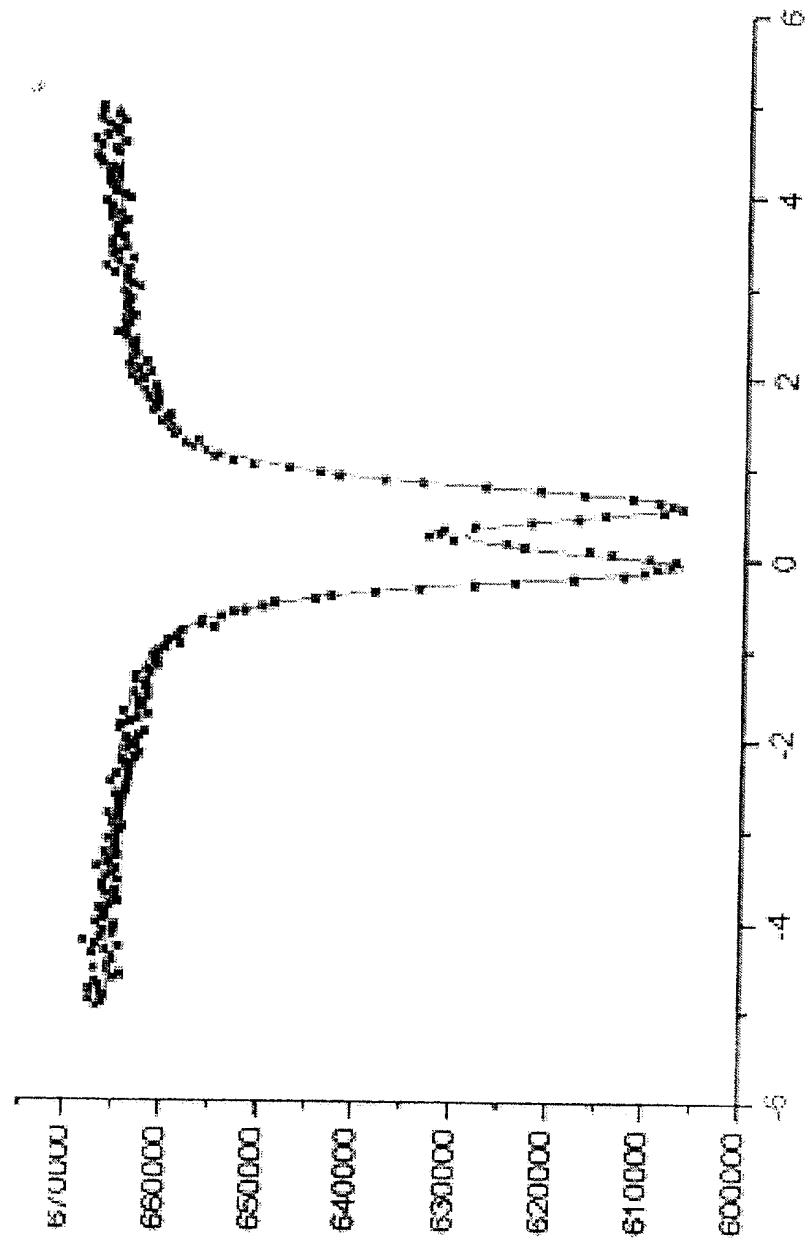


Figure 5

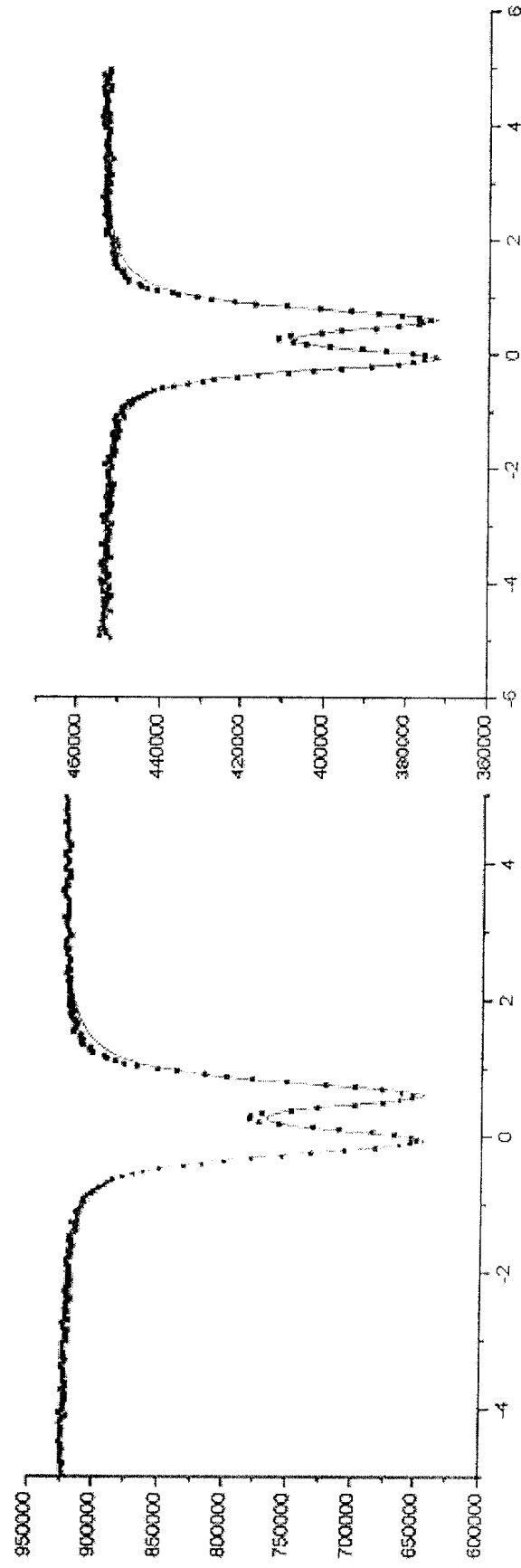


Figure 6A

Figure 6B



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

N° d'enregistrement
national

FA 710834
FR 0804325

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	BOUSSELMI L ET AL: "Impedance spectroscopic study of a steel electrode in condition of scaling and corrosion - Interphase model" ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 44, no. 24, 31 juillet 1999 (1999-07-31), pages 4357-4363, XP004173514 ISSN: 0013-4686	1-4, 9-11, 15-18, 23-26,28	H01M4/52
Y	* page 4357 - page 4363 *	6,12-14	
X	GENIN J M R ET AL: "Fougerite and Fe<II-III> hydroxycarbonate green rust; ordering, deprotonation and/or cation substitution; structure of hydrotalcite-like compounds and mythic ferrosic hydroxide Fe(OH)(2+x)" SOLID STATE SCIENCES, ELSEVIER, PARIS, FR, vol. 7, no. 5, 1 mai 2005 (2005-05-01), pages 545-572, XP025368639 ISSN: 1293-2558 [extrait le 2005-05-01]	1-5, 7-10,16, 26	
Y	* page 545 - page 554 * * page 563 * * alinéa [CONCLUSION] *	6,12-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M C01G C01F
X	RUBY CHRISTIAN ET AL: "In situ redox flexibility of Fe<II-III> oxyhydroxycarbonate green rust and fougerite" ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, PA, US, vol. 40, no. 15, 1 août 2006 (2006-08-01), pages 4696-4702, XP002454437 ISSN: 0013-936X	1-5,9,10	
Y	* page 4696 - page 4701 * ----- -/-	6,12-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 mars 2009		Marino, Emanuela	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES 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			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 710834
FR 0804325

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	JP 2005 183032 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD) 7 juillet 2005 (2005-07-07) * abrégé * * revendications 1-3,8,9 * -----	6,12-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 mars 2009		Marino, Emanuela	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES 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			

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 710834
 FR 0804325

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-16

utilisation d'un matériau comprenant au moins un composé apparenté à un hydroxyde double lamellaire ferreux ferrique pour la mise en oeuvre d'une électrode.

2. revendications: 17, 28, 29, 22-25 (partiellement dans la mesure où le film de la revendication 17 est concerné)

film déposé sur un support comprenant au moins un oxyhydroxysel ferreux ferrique et procédé pour la synthèse du film.

3. revendications: 18-21, 27, 22-25 (partiellement dans la mesure où le composite de la revendication 18 est concerné)

composite comprenant au moins un oxyhydroxysel ferreux ferrique et procédé pour la synthèse du composite.

4. revendication: 26

procédé de mise en oeuvre d'un dispositif de stockage d'énergie tel que pile ou batterie comprenant une étape de déprotonation du matériau défini dans la revendication 1.

La première invention a été recherchée.

La présente demande ne satisfait pas aux dispositions de l'article L.612-4 du CPI car elle concerne une pluralité d'inventions qui ne sont pas liées entres elles en formant un seul concept inventif général.

1. L'"élément technique" identique ou correspondant liant les quatre groupes d'inventions ensemble est "un composé apparenté à un hydroxyde double lamellaire ferreux ferrique".

2. Le document XP4173514 (D1) décrit l'utilisation d'un matériau comprenant un composé apparenté à un hydroxyde double lamellaire (HDL) ferreux ferrique, ledit composé étant une rouille verte identifiée comme étant un hydroxysulfate Fe(II)-Fe(III) (une formule pouvant être $[\text{FeII}_4\text{FeIII}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot [\text{SO}_4^{2-} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]^{2-}$), pour la mise en oeuvre d'une électrode. Le composé peut être déposé sous forme de film sur un support de carbone/acier par une étape électrochimique (p.4358, col.1). L'électrode ainsi formée peut être soit une anode, soit une cathode et

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 710834
FR 0804325

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

est mise en présence d'un électrolyte, de l'eau, comprenant entre autres du NaHCO_3 (tab.2; p.4358).

3. De ce fait, l'élément technique est connu de l'état de la technique et le concept général n'est pas nouveau.

4. Les groupes d'invention ne sont pas liés entre eux de manière à ne former qu'un seul concept inventif général parce qu'il n'y a pas d'éléments techniques particuliers (nouveaux et inventifs) identiques ou correspondants reliant les groupes d'invention. Ces groupes d'invention n'observent donc pas l'exigence d'unité d'invention.

De ce fait, le rapport de recherche a été établi sur les parties de la demande internationale qui ont trait à l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications. Les revendications 1-16 ont ainsi été recherchées.