



(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 39231 A1

(51) Cl. internationale :
**C25D 11/00; C25D 11/36;
C25D 11/08**

(43) Date de publication :
31.01.2018

(21) N° Dépôt :
39231

(22) Date de Dépôt :
26.07.2016

(71) Demandeur(s) :
**Université Mohammed V Rabat, Avenue des Nations Unies, Agdal, bp 8007 NU Rabat,
10000 (MA)**

(72) Inventeur(s) :
**Guessous Aicha ; El joumani Maimouna ; Lakhel Maryam ; El hourch
Abderrahim ; Elkacemi Kacem**

(74) Mandataire :
FATIMA ZAOUI

(54) Titre : **Matériau électrolytique FePO₄ 2H₂O en couche mince**

(57) Abrégé : Le film mince de FePO₄, 2H₂O est électrodéposé à partir d'une solution contenant un précurseur de Fer et de l'acide phosphorique. L'électrodéposition a été effectuée par réaction galvanostatique. La réaction d'électrodéposition se déroule en deux étapes réaction électrochimique suivie d'une précipitation en milieu phosphorique. L'influence des paramètres de synthèse sur la préparation du film mince de FePO₄, 2H₂O est étudiée. La structure cristalline des dépôts étudiée par diffraction des rayons X et a été correctement indexée à la structure orthorhombique de FePO₄, 2H₂O. L'étude morphologique est réalisée par microscopie électronique à balayage et révèle une surface cristalline. Mots-clés: FePO₄, 2H₂O; nanomatériau; couches minces; électrodéposition; diffraction des rayons X; microscopie électronique à balayage; spectroscopie infrarouge.

ABREGE

Le film mince de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est électrodéposé à partir d'une solution contenant un précurseur de Fer et de l'acide phosphorique. L'électrodéposition a été effectuée par réaction galvanostatique. La réaction d'électrodéposition se déroule en deux étapes réaction électrochimique suivie d'une précipitation en milieu phosphorique. L'influence des paramètres de synthèse sur la préparation du film mince de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est étudiée. La structure cristalline des dépôts étudiée par diffraction des rayons X et a été correctement indexée à la structure orthorombique de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

L'étude morphologique est réalisée par microscopie électronique à balayage et révèle une surface cristalline..

Mots-clés: $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; nanomatériau; couches minces ; électrodéposition; diffraction des rayons X; microscopie électronique à balayage; spectroscopie infrarouge.

Matériau électrolytique $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en couche mince

Description

Les matériaux FePO_4 hydratés ou non hydratés sont connus pour leurs diverses applications. Ces matériaux, peuvent être élaborés par synthèse chimique à partir de différents précurseurs et en utilisant une température appropriée. L'intérêt de ces matériaux pour l'élaboration du matériau de cathode LiFePO_4 est très étudié. Plusieurs études traitant de l'insertion électrochimique de lithium dans des phosphates hydratés sont reportées dans la littérature (C. Masquelier, P. Reale, C. Wurm, M. Morcrette, L. Dupont and D. Larcher, *Journal of the Electrochemical Society* **149** (8), A1037 (2002)); (K. Zaghbi, C.M. Julien, J. Power Sources **142**, 279 (2005).); (Y. Song, P.Y. Zavalij, N.A. Chernova and M.S. Whittingham, *Chem. Mater.* **17**, 1139 (2005)); (M. Dolle, S. Patoux, T.J. Richardson, *J. Power Sources* **144**, 208 (2005)); (V. Pralong, V. Caignaert, B. Raveau, *Solid State Ionics* **177**, 2453 (2006)); (M.S. Kishore, V. Pralong, V. Caignaert, U.V. Varadaraju, B. Raveau, *J. Power Sources* **169**, 355 (2007)); (N. Dupre, J. Gaubicher, T. Le Mercier, G. Wallez, J. Angenault and M. Quarton, *Solid State Ionics* **140**, 209 (2001).), telles que celles pour $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $n = 2$ (C. Masquelier, P. Reale, C. Wurm, M. Morcrette, L. Dupont and D. Larcher, *Journal of the Electrochemical Society* **149** (8), A1037 (2002)). et K. Zaghbi, C.M. Julien, J. Power Sources **142**, 279 (2005). et $n = 4$ (C. Masquelier, P. Reale, C. Wurm, M. Morcrette, L. Dupont and D. Larcher, *Journal of the Electrochemical Society* **149** (8), A1037 (2002)). Comme décrits en particulier pour α - $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ N. Dupre, J. Gaubicher, T. Le Mercier, G. Wallez, J. Angenault and M. Quarton, *Solid State Ionics* **140**, 209 (2001). et $\text{FeVO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (P. Poizot, E. Baudrin, S. Laruelle, L. Dupont, M. Touboul and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics* **138**, 31 (2000), la présence de molécules d'eau dans la structure des matériaux n'affecte aucunement leurs performances électrochimiques vis-à-vis de l'insertion ou de la désinsertion de lithium. Ainsi énormément de brevets ont porté sur la synthèse de ces matériaux qui peuvent se présenter sur plusieurs structures [brevet CN103754855(A), Brevet CN103427081(A), CN 102530905, CN102403501(A), CN 101118978 (A), CN 104549385(A)...]. Par contre, aucune étude publiée ou brevetée n'a été réalisée sur le matériau de type $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (de structure orthorhombique) en film mince ou de son utilisation pour l'élaboration de Li_xFePO_4 ou Na_xFePO_4 en film mince. En effet cette voie de synthèse permet de diminuer les problèmes de résistivité du matériau, sachant qu'une épaisseur faible permettra de diminuer la résistivité du matériau par rapport au massif correspondant. Le LiFePO_4 ou plus généralement le LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) sont intensivement étudiés vue leur application industrielle. Cet intérêt pour ce style de matériaux a pris une grande importance depuis les travaux de Padhi (A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, **144** (1997), 1188), qui ont démontré que ce sont les matériaux à charpente poly-anionique qui sont les plus étudiés et utilisés comme cathode pour les batteries lithium et lithium ion. Dans ce type de matériaux à structure tridimensionnelle constitués d'octaèdres MO_6 et de tétraèdre XO_4 liés par les sommets, l'enchaînement X-O-M existe, ($M =$ métal de transition) et la nature de l'élément X ont une influence sur le potentiel via la covalence de la liaison X-O (A. Manthiram, J. B. Goodenough, *Journal of Power Sources*, **26** (1989), 403), et (A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, **144** (1997), 2581). Lorsque la covalence de la liaison X-O augmente, celle de la liaison M-O diminue, entraînant une diminution de la densité électronique autour du métal de transition et donc une plus grande affinité pour les électrons. Cela a pour conséquence une augmentation du potentiel du couple redox du métal de transition. Une classification a pu être établie par J. B. Goodenough (B. Goodenough,

Molecular Crystals and Liquid Crystals, 311 (1998), 1) qui a montré un décalage de 0.8 V par rapport à Li^+/Li entre le potentiel du couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Depuis 1997 et donc les travaux de Goodenough et coll. (S. Franger, C. Bourbon, F. Le Cras, Journal of the Electrochemical Society, 151 (2004), A1024-A1027) un nouveau matériau d'électrode positive à charpente poly-anionique a montré de très bonnes performances électrochimiques, il s'agit du composé de structure olivine LiFePO_4 qui a été finalement commercialisé. Ce matériau optimisé peut délivrer une capacité réversible proche de la capacité théorique ($\sim 170 \text{ mAh/g}$) même à des régimes de cyclage élevé à température ambiante (A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, Journal of the Electrochemical Society, 148 (2001), A224). Pour obtenir de telles performances, différentes études ont été entreprises et ont permis une amélioration simultanée du transport ionique et électronique. L'amélioration des propriétés de conduction est obtenue en partie en diminuant la taille des particules primaires (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) et en assurant une distribution homogène de taille de particules (C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, Electrochemical And Solid State Letters, 9 (7) (2006), A352-A355); (G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Strobele, C. Vogler, A. Wohlfahrt Mehrens Journal of Power Sources, 119 Special Iss. SI (2003), 247-251); (S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, Journal of Power Sources, 119 Special Iss. SI (2003), 252-257) et (K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, Electrochemical and Solid-State Letters, 3 (2000),178). Le contact entre les particules est donc optimisé et il y a ainsi une diminution du libre parcours moyen du lithium. L'extraction du lithium mais également la circulation des électrons sont alors facilitées.

Dans la lignée de LiFePO_4 , le matériau FePO_4 hydraté ou non hydraté est intensément étudié aussi. C'est dans ce contexte que cette invention paraît intéressante. En effet le matériau de type $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est électro déposé sous forme de film mince; le fait de l'élaborer sous forme de film mince n'a jamais été réalisé jusqu'à présent. Le déposer sous forme de film mince permettra de diminuer la résistivité du matériau. En plus le film mince électrodéposé se présente sous forme de nanoparticules.

Les nanomatériaux de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ainsi élaborés par électrodéposition permettront d'avoir un meilleur rapport surface/volume par rapport aux matériaux massifs correspondants tout en améliorant la conductivité du matériau. En utilisant des nano-particules, les contraintes mécaniques qui sont imposées par les cycles de charge et de décharge et qui sont observées sur les matériaux massifs se trouvent relaxées sur les nano-grains qui présentent une meilleure capacité d'expansion.

Cette technique d'élaboration est simple, pas coûteuse et permet de concevoir les nanomatériaux directement sur le collecteur de courant facilitant ainsi la préparation de la batterie qui est généralement conçue par : un collecteur de courant /cathode /séparateur électrolyte/anode de Li ou de Lithium ion /collecteur de courant et minimisant les chutes ohmiques qui sont généralement observées sur les massifs et qui sont dues aux interfaces collecteur de courant /matériau actif.

Notre invention concerne la procédure d'élaboration du film mince de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui est réalisée par électrodéposition en milieu phosphorique.

L'électrodéposition est régie par deux réactions, une réaction électrochimique à l'électrode (1) suivie par la réaction de précipitation (2) sur l'électrode de travail menant au dépôt du matériau $(\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_s$.

La figure 1 présente le voltamogramme associé à une solution contenant un précurseur de Fer dans un milieu phosphorique concentré. La vitesse de balayages est $v = 100 \text{ mV/s}$, la température étant fixée à 25°C . La surface de l'électrode de travail est de 1 cm^2 . A cet effet un matériau $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stable est électrodéposé sous forme de grains nanométriques à la surface de l'électrode.

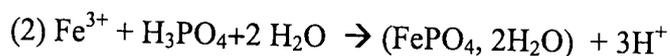
L'influence de la concentration de l'acide phosphorique sur la nature du dépôt a été étudiée tout en fixant la concentration du précurseur de Fer. La figure 2 présente le spectre DRX du film obtenu en milieu phosphorique concentré Un aspect amorphe est obtenu.

La figure 3 présente le spectre DRX du matériau obtenu sous sa forme cristallisé. Le spectre obtenu montre un matériau bien cristallisé, le matériau est bien $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de structure orthorombique.

Le matériau cristallise dans le système orthorombique, les paramètres de maille calculés sont $a=9.865\text{\AA}$; $b=10.093\text{\AA}$ et $c=8.702\text{\AA}$. Le tableau 1 montre que les paramètres obtenus sont identiques a ceux théorique du matériau dans la forme orthorombique.

A cet effet, on obtient au niveau de l'électrode de travail un matériau électrolytique hydraté noté $(e - \text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. L'aspect du film mince obtenu a été analysé par microscopie électronique à balayage et a montré un aspect cristallisé figure 4, la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X nous a permis d'analyser la composition du film mince. Ainsi, on a montré que tous les éléments sont dans des proportions convenables pour le film mince obtenu (figure 5).

L'électrodéposition du matériau est générée par une réaction électrochimique d'une part et d'autre part par une réaction chimique de précipitation en milieu phosphorique, selon la réactions (1)et (2) : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1e^-$



La réaction globale étant $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 3\text{H}^+ + 1e^-$ (3)

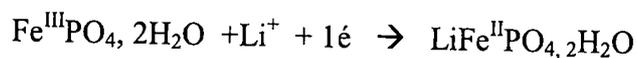
L'élaboration de ce matériau n'a jamais été réalisée en film mince. Une électrolyse a permis d'avoir une bonne quantité de matière pour réaliser les différentes caractérisations structurales du matériau. L'analyse par diffraction aux rayons X sur poudre a été réalisée. Le spectre obtenu (figure 3) montre que le matériau obtenu est bien $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le matériau cristallise dans le système orthorombique, les paramètres de maille calculés sont $a=9.865\text{\AA}$; $b=10.093\text{\AA}$ et $c=8.702\text{\AA}$.

-Calcul des paramètres de la maille :				a	b	c
D après l indexation du diagramme on a trouvé : 2θ	H	K	L			
16,076	1	1	1	9.8674	10.0973	8.7046
17,890	0	2	0	±0.03	±0.03	±0.03
20,244	2	0	1			
2-1-Calcul des paramètres de la maille :				9.865	10.093	8.702

Ils sont proches de ceux donnés par la fiche correspondante au matériau $a=9.8674 \pm 0.03 \text{ \AA}$; $b=10.0973 \pm 0.03 \text{ \AA}$ et $c=8.7046 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

Pour l'insertion du Lithium au sein de l'électrode modifiée par le dépôt. Le pH de la solution est ajusté à un $\text{pH} = 1.3$. Les précurseurs de Lithium sont ajoutés à la solution. Dans ce milieu une réduction a été appliquée sur le matériau préalablement déposé. La réduction du matériau a été réalisée en utilisant la voltamétrie cyclique. Le potentiel de départ E_1 pris étant 400mV , E_2 égal à -300mV . La vitesse de balayage pouvant être prise entre $10\mu\text{V/s}$. L'oxydation du retour n'est pas réalisée afin d'éviter le retour au degré d'oxydation élevé du Fer. Dans ce cas le film mince se trouvant dans une solution acide en présence de Li^+ (libre) subit la réduction imposée par la voltamétrie cyclique. L'intercalation de Lithium est réalisée en même temps.



Descriptif des figures.

Fig 1 : Voltamogramme d'un précurseur de Fer dans une solution d'acide phosphorique sur une électrode de platine à $v = 100 \text{ mV/s}$ et $T = 25^\circ\text{C}$.

Figure 2: Diffractogramme aux rayons X de l'électrode de platine recouverte du matériau électrolytique obtenu à température ambiante en utilisant l'acide phosphorique

Figure3 : Diagramme de diffraction aux rayons X du matériau électrolytique $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenu dans sa forme cristallisé.

Figure 4: Aspect morphologique du film mince électrodéposé sous sa forme cristallisé

Figure 5 : spectroscopie dispersive en énergie des rayons X

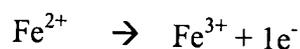
Figure 6 : : Electroréduction du matériau électrolytique dans une solution aqueuse contenant du Lithium avec une vitesse de balayage de $10\mu\text{V/s}$.

Figure7 : Diagramme de diffraction aux rayons X du matériau électroréduit sur platine à $10\mu\text{V/s}$ dans une solution aqueuse contenant du Lithium

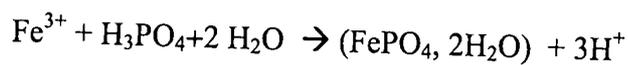
Revendications

1- Matériau électrolytique élaboré en film mince par électrodéposition en milieu phosphorique concentré sur électrode conductrice en platine, en or en carbone vitreux ou en acier ; caractérisé en ce que l'électrodéposition est régie par deux réactions, l'une électrochimique et l'autre chimique et en ce que le milieu phosphorique régit l'électro-dépôt.

2- Matériau électrolytique élaboré en film mince par électrodéposition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la réaction électrochimique est dans un milieu phosphorique mettant en jeu l'oxydation des ions Fe^{2+} en ion Fe^{3+} selon la réaction :



3- Matériau électrolytique élaboré en film mince par électrodéposition selon les revendications 1 et 2 caractérisée en ce que la précipitation de l'élément soluble Fe^{3+} se fait en milieu phosphorique concentré selon la réaction



4- Matériau électrolytique élaboré en film mince par électrodéposition selon les revendications 1, 2 et 3 caractérisée en ce que la concentration de l'acide phosphorique régit la structure du matériau.

5- Matériau électrolytique élaboré en film mince par électrodéposition selon les revendications 1, 2, 3 et 4 caractérisée en ce qu' une concentration de l'acide phosphorique comprise entre 4M et 1M conduit à un matériau cristallisé de structure orthorombique.

6- Matériau électrolytique élaboré en film mince par électrodéposition selon les revendications 1, 2, 3, 4 et 5 caractérisée en ce qu' une concentration de l'acide phosphorique comprise entre 5M et 1M conduit à un matériau amorphe.

7- Matériau électrolytique selon les revendications 1, 2, 3, 4, 5 et 6 caractérisé en ce que le matériau électrodéposé en film mince est utilisé comme précurseur d'élaboration du film mince Li_xFePO_4 et Na_xFePO_4 par électroréduction selon les réactions suivantes ;

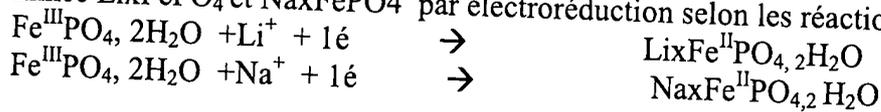


Figure 1

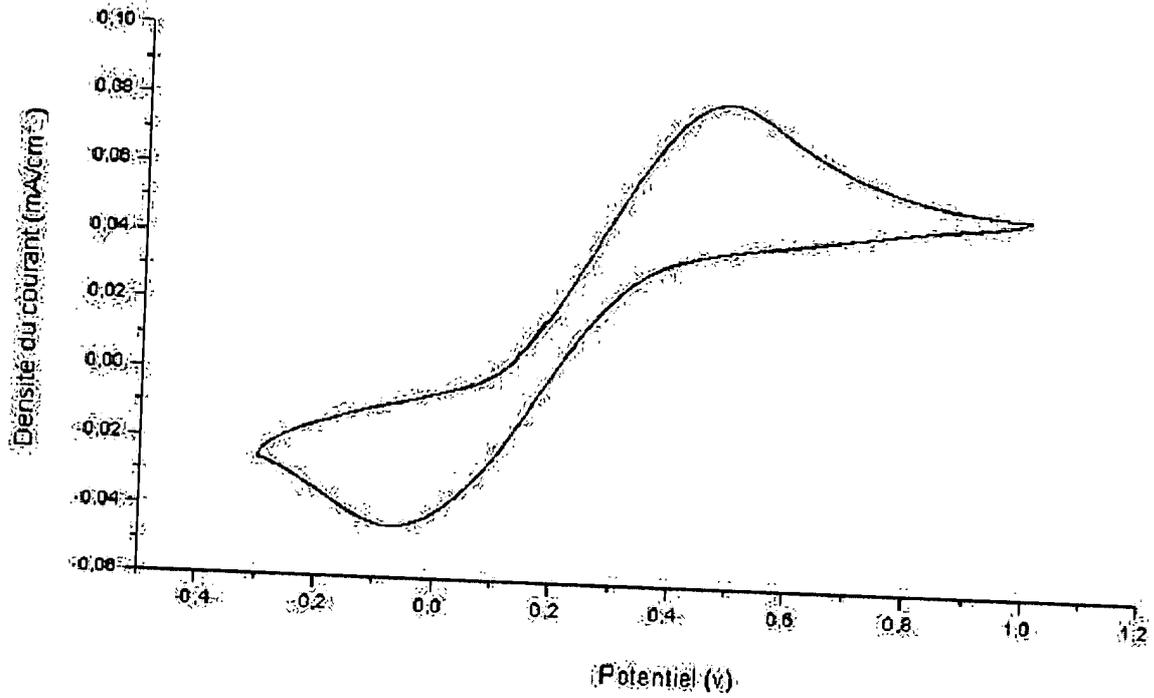


Fig2

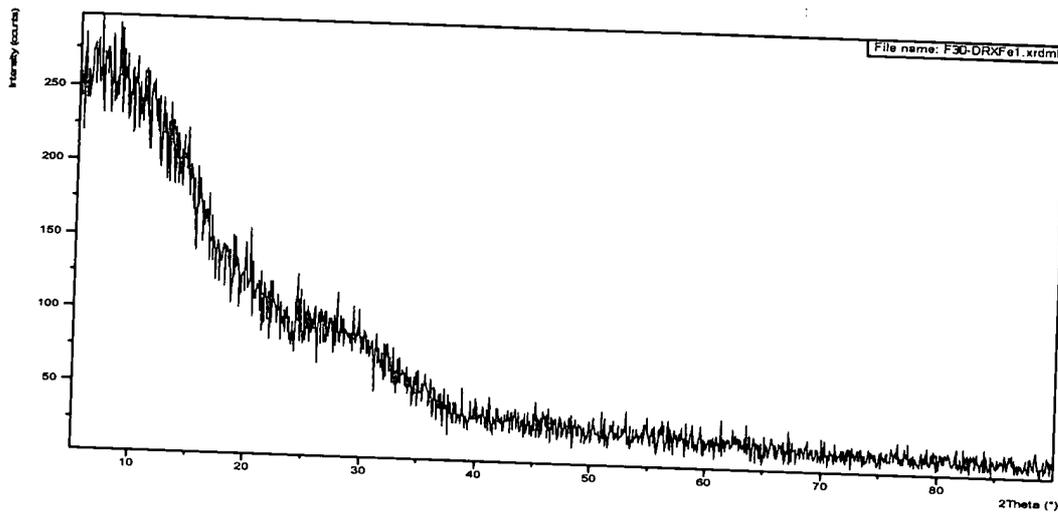


Figure3 :..

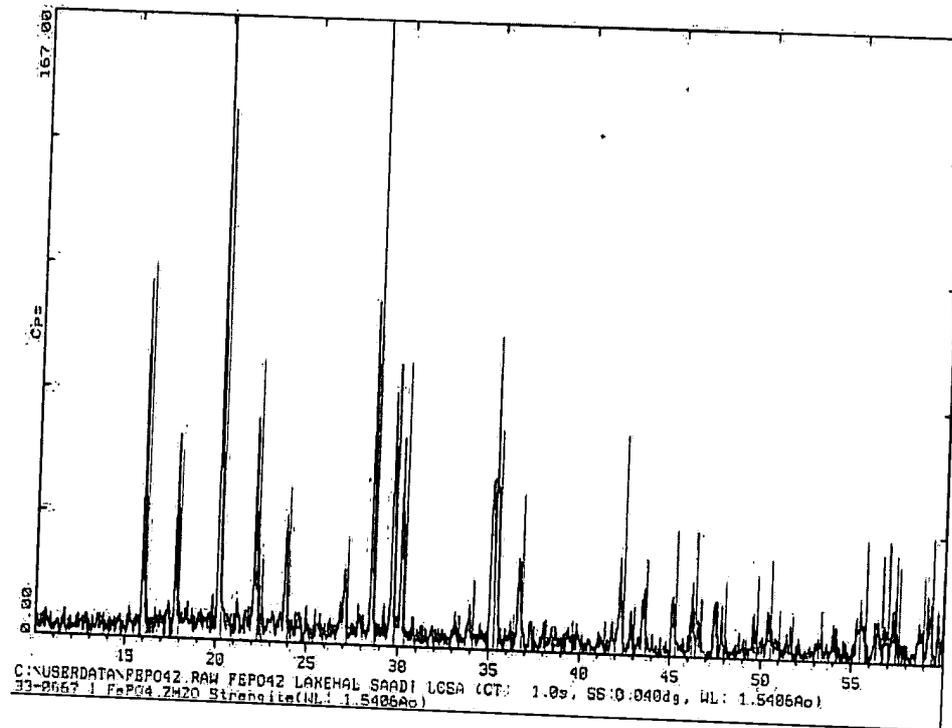


Tableau 1

paramètre Å	a	b	c
-------------	---	---	---

(Orthorhombique) _{th}	9.8674 ±0.03	10.0973 ±0.03	8.7046 ±0.03
calculés	9.865	10.093	8.702

Fig 4

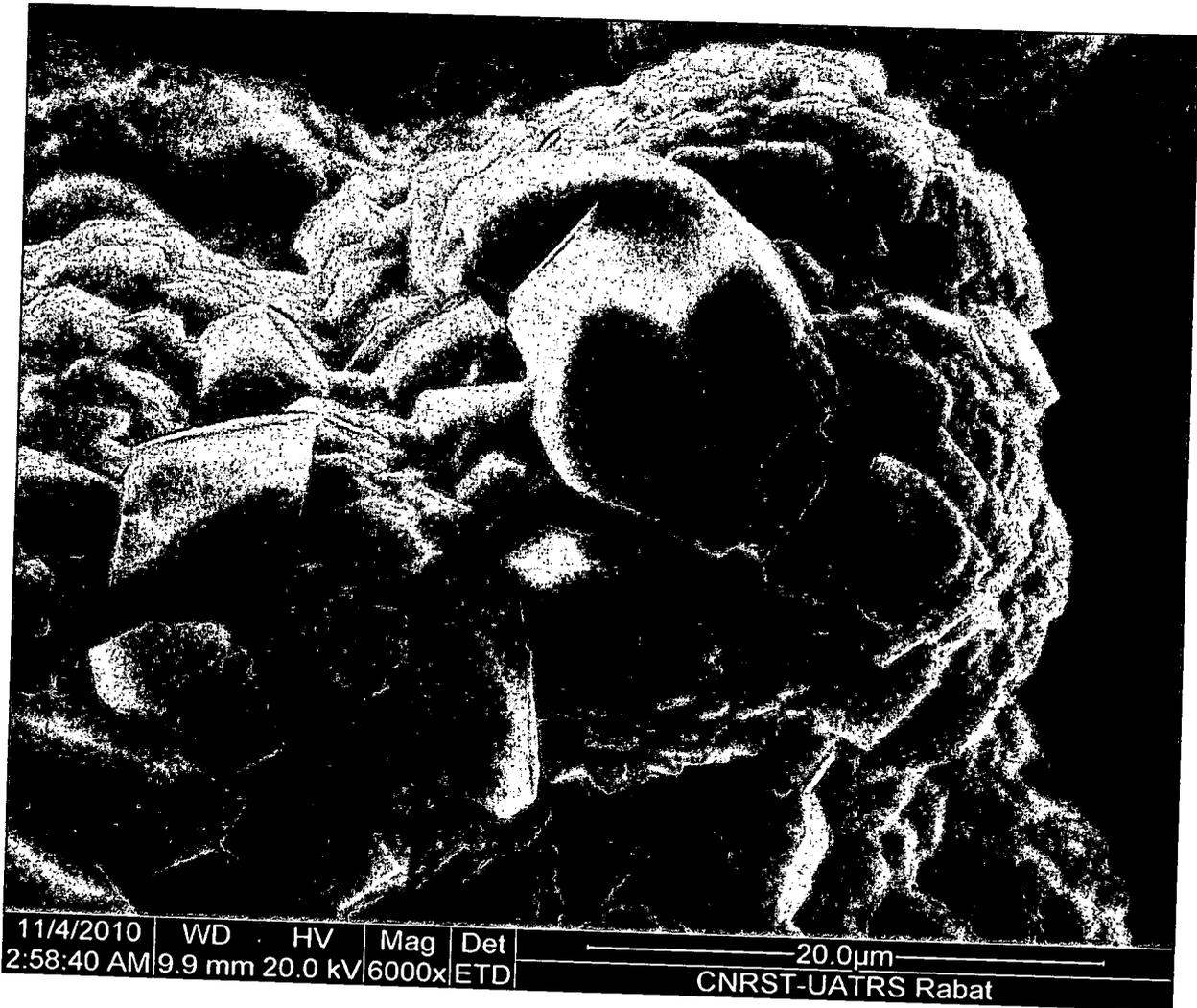




Fig 5

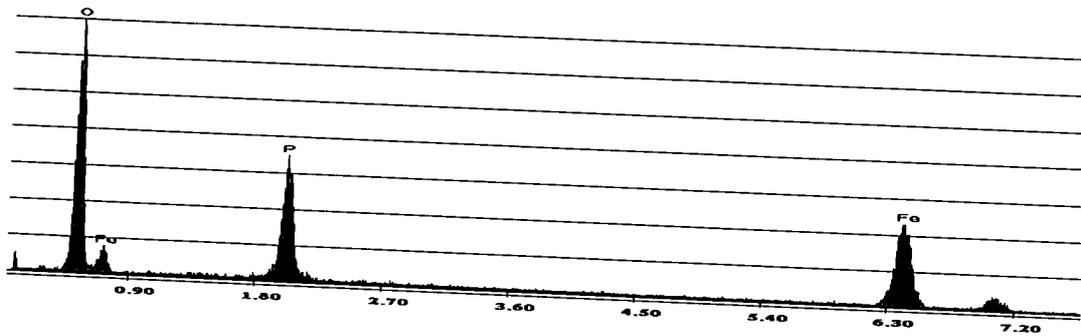


Fig6

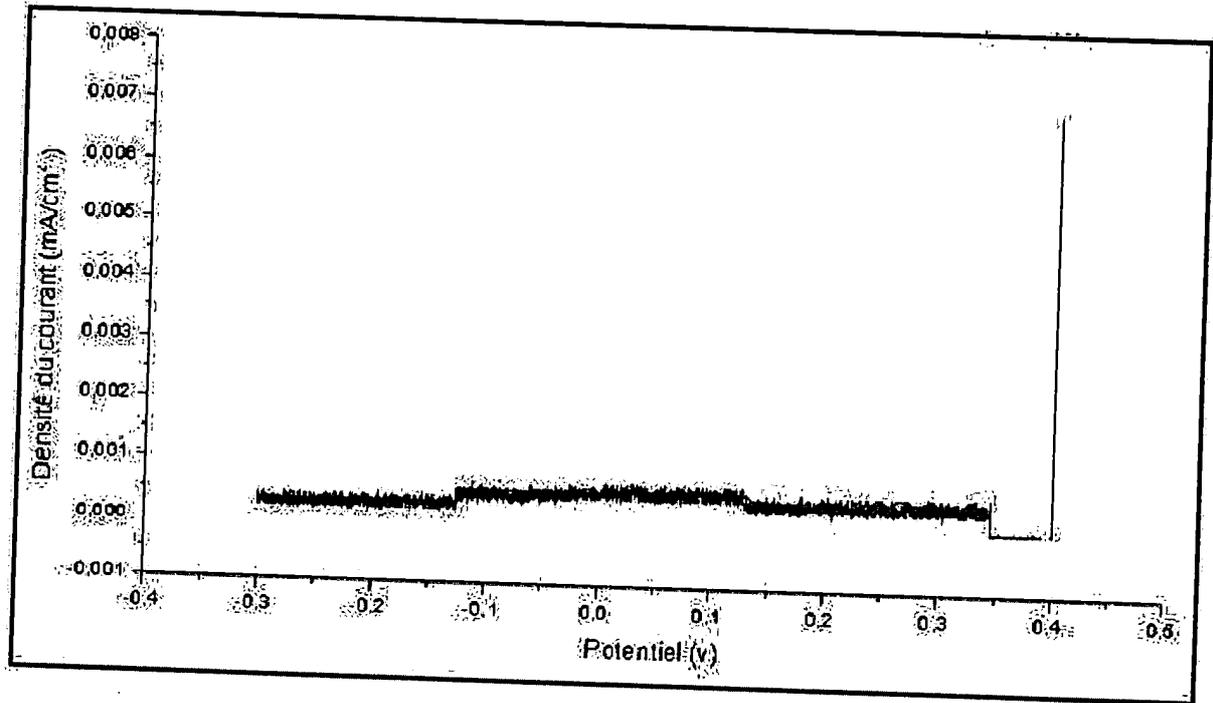
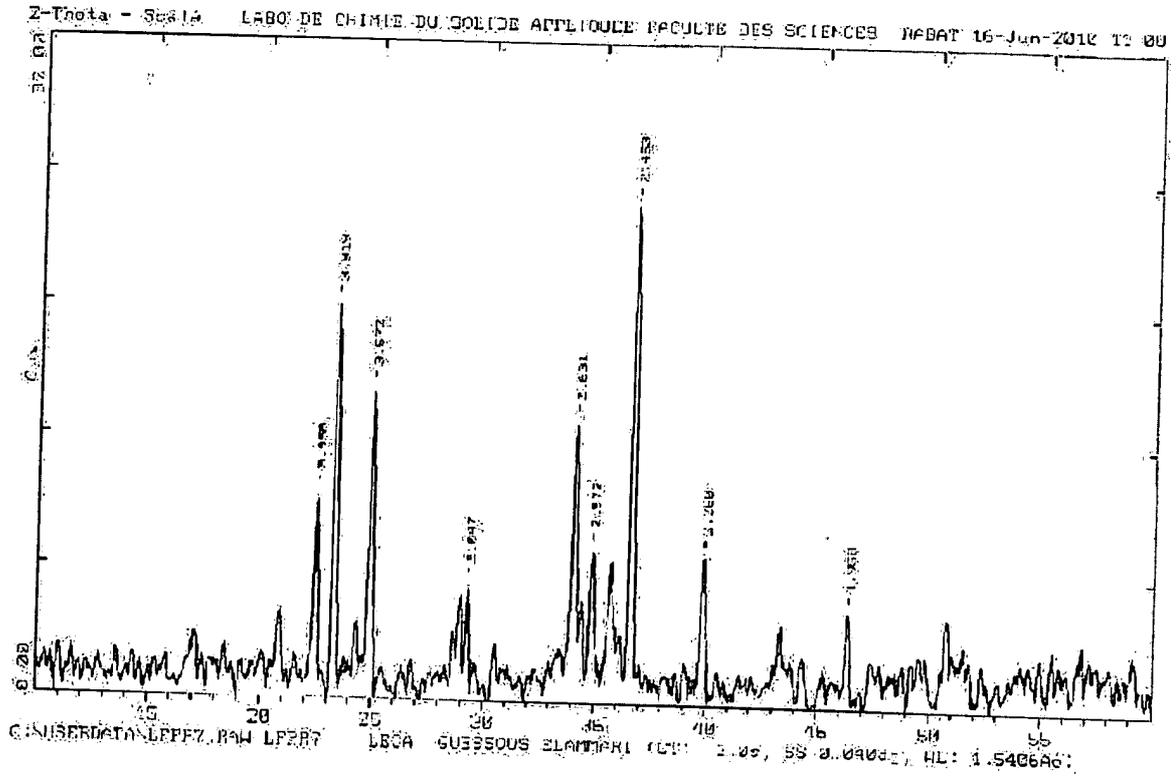


Fig7





**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 39231	Date de dépôt : 26/07/2016
Déposant : Université Mohammed V Rabat	
Intitulé de l'invention : Matériau électrolytique FePO4 2H2O en couche mince	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 29/11/2016
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



Partie 1 : Considérations générales		
Cadre 1 : base du présent rapport		
Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :		
<ul style="list-style-type: none"> • <u>Description</u> 6 Pages • <u>Revendications</u> 7 • <u>Planches de dessin</u> 6 Pages 		
Partie 2 : Rapport de recherche		
Classement de l'objet de la demande :		
CIB : C25D11/00, C25D11/08, C25D11/36		
Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :		
EPOQUE, Orbit		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	US4522892 (A), NIPPON STEEL CORP, 1985-06-11	1-7
X	US2010021776 (A1) ; UNIV FLORIDA STATE RES FOUND ; 2010-01-28	1-7
*Catégories spéciales de documents cités :		
<p>-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs</p> <p>-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté</p>		

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications aucune Revendications 1-7	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-7	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US4522892 (A)
D2 : US2010021776 (A1)

1. Nouveauté (N) & Activité Inventive (AI) :

Le document D1 divulgue un matériau électrolytique en couche mince élaboré par électrodéposition en milieu phosphorique HPO₄ sur une électrode conductrice qui peut être de l'acier caractérisé en ce que l'une des réactions est électrochimique et l'autre et chimique (voir colonne 6, lignes 30-35).

Le document D2 divulgue un matériau électrolytique en couche mince élaboré par électrodéposition en milieu phosphorique HPO₄ sur une électrode conductrice qui peut être de du Platine ou de l'Or caractérisé en ce que l'une des réactions est électrochimique et l'autre et chimique.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 manque de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications dépendantes 2-7 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définisse un objet qui satisfasse aux exigences de la nouveauté et/ou de l'activité inventive conformément aux articles 26 et 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, car leurs caractéristiques techniques sont soit connues des documents cités D1-D2 soit représentent des procédures de développement ordinaires qui sont considérées comme évidentes pour un homme du métier.

2. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.