



(43) Date de la publication internationale  
31 octobre 2013 (31.10.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2013/160280 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

H01M 4/90 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)  
H01M 4/505 (2010.01) H01M 12/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2013/058354

(22) Date de dépôt international :

23 avril 2013 (23.04.2013)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1253791 25 avril 2012 (25.04.2012) FR

(71) Déposant : COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 Rue Leblanc Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs : GAYOT, Charles; 1 avenue Marcelin Berthelot, F-38100 Grenoble (FR). MAILLEY, Sophie; 145 route Vernay, F-38730 Le Pin (FR). PICARD, Lionel; 14 rue des Bruyères, F-38110 La Tour Du Pin (FR). MAR-

TIN, Jean-Frédéric; 5 rue Condorcet, F-38000 Grenoble (FR).

(74) Mandataires : ILGART, Jean-Christophe et al.; BREVALEX, 95, rue d'Amsterdam, F-75378 Paris Cedex 8 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : LITHIUM ELECTROCHEMICAL STORAGE BATTERY OF THE LITHIUM/AIR TYPE

(54) Titre : ACCUMULATEUR ELECTROCHIMIQUE AU LITHIUM DU TYPE LITHIUM-AIR

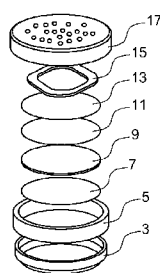


FIG. 1

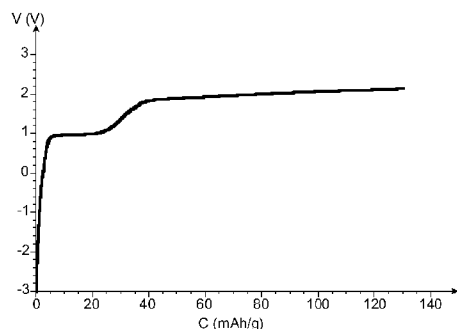


FIG. 2

(57) Abstract : The invention relates to a lithium/air storage battery comprising at least one electrochemical cell comprising: a negative electrode, which is an air electrode; a positive electrode, which comprises a lithium insertion material; and an organic electrolyte that is able to conduct lithium ions, this electrolyte being placed between said negative electrode and said positive electrode, said electrolyte not degrading when it is subjected to a voltage ranging from 3 V to 5.5 V, expressed with respect to the  $\text{Li}^+/\text{Li}$  couple, and said storage battery being characterised by a potential difference between the electrochemical potential of the positive electrode and the electrochemical potential of the negative electrode greater than 4.5 V, expressed with respect to the  $\text{Li}^+/\text{Li}$  couple.

(57) Abrégé : L'invention a trait à un accumulateur lithium-air comprenant au moins une cellule électrochimique comprenant: - une électrode négative, qui est une électrode à air; - une électrode positive, qui comprend un matériau à insertion de lithium; et - un électrolyte organique conducteur d'ions lithium disposé entre ladite électrode négative et ladite électrode positive, ledit électrolyte ne se dégradant pas, lorsqu'il est soumis à une tension allant de 3V à 5,5V exprimé par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et ledit accumulateur étant caractérisé par une différence de potentiel entre le potentiel électrochimique de l'électrode positive et le potentiel électrochimique de l'électrode négative supérieure à 4,5 V exprimée par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .



EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues (règle 48.2.h))

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

## ACCUMULATEUR ELECTROCHIMIQUE AU LITHIUM DU TYPE LITHIUM-AIR

### DESCRIPTION

#### DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un accumulateur électrochimique au  
5 lithium du type lithium-air comprenant, au sein d'une cellule, une association originale  
entre un matériau d'électrode positive et un matériau d'électrode négative, cette  
association ayant pour conséquence d'aboutir à un accumulateur plus sécuritaire et dont  
les réactions aux électrodes sont facilement réversibles.

Le domaine de l'invention peut ainsi être défini comme celui des  
10 dispositifs de stockage d'énergie, en particulier celui des accumulateurs électrochimiques  
du type lithium-air.

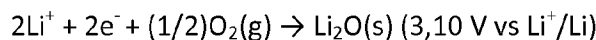
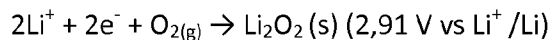
#### ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Les dispositifs de stockage d'énergie sont classiquement des  
accumulateurs électrochimiques fonctionnant sur le principe de cellules électrochimiques  
15 aptes à délivrer un courant électrique grâce à la présence dans chacune d'entre elles d'un  
couple d'électrodes (respectivement, une électrode positive et une électrode négative)  
séparé par un électrolyte, les électrodes comprenant des matériaux spécifiques aptes à  
réagir selon une réaction d'oxydo-réduction, moyennant quoi il y a production d'électrons  
à l'origine du courant électrique et productions d'ions qui vont circuler d'une électrode à  
20 l'autre par le biais d'un électrolyte.

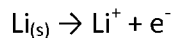
Des dispositifs de ce type peuvent être des accumulateurs lithium-air,  
qui se compose classiquement, au niveau de chaque cellule électrochimique de base,  
d'une électrode négative formée d'un matériau à base de lithium, qui peut être soit du  
lithium métallique soit un alliage à base de lithium, comme spécifié dans FR 2,941,091, et  
25 une électrode positive du type électrode à air séparées par un électrolyte conducteur  
d'ions lithium.

Le fonctionnement d'une cellule électrochimique d'un accumulateur lithium-air se base, plus précisément, sur une réduction de l'oxygène à l'électrode positive par les ions  $\text{Li}^+$  présents dans l'électrolyte et provenant de l'électrode négative et sur une oxydation du lithium métallique à l'électrode négative, lors du processus de  
5 décharge, les réactions se produisant aux électrodes pouvant être symbolisées par les équations électrochimiques suivantes :

\*à l'électrode positive (électrode à air) :



10 \*à l'électrode negative:



Les principaux verrous de la technologie lithium-air sont les suivants :

-la sécurité de l'accumulateur ;

-la réversibilité des réactions électrochimiques aux électrodes.

15 En effet, concernant la sécurité de l'accumulateur, celle-ci découle essentiellement de l'utilisation du lithium métallique ou d'alliage de lithium au niveau de l'électrode négative, lequel, lors du processus de décharge, migre et réagit avec l'oxygène pour former du peroxyde de lithium et, lors du processus de charge, peut être à l'origine de la création de dendrites de lithium.

20 Ces dendrites de lithium engendrent les inconvénients suivants :

-ils peuvent court-circuiter l'accumulateur et mettre ainsi en danger l'utilisateur ;

-ils peuvent contribuer, également, à diminuer grandement la cyclabilité de l'accumulateur, dès lors que le contact électrique entre le lithium et le collecteur de  
25 courant adjacent se fait de plus en plus mal, au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente ;

-ils peuvent contribuer à endommager inéluctablement l'électrode négative, ce qui induit une limitation conséquente de la cyclabilité de l'accumulateur (cette dernière pouvant être limitée à environ 50, ce qui ne permet pas une utilisation  
30 soutenue de ce dernier).

Concernant la réversibilité des réactions électrochimiques aux électrodes, il est à noter que les produits de décharge, comme  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ou  $\text{Li}_2\text{O}$ , insolubles sont amenés à se déposer dans la porosité de l'électrode à air, compromettant la réversibilité des réactions et, par voie de conséquence, la tenue en cyclage de l'accumulateur.

Plusieurs solutions ont été proposées pour améliorer la sécurité et la cyclabilité des accumulateurs, notamment :

- par un dépôt de céramique conductrice de lithium, comme décrit dans US 2005/095506 ;
- par l'utilisation d'une membrane polymère imprégnée d'électrolyte placée sur le lithium, comme décrit dans US 2007/0051620 ;
- par l'utilisation de liquides ioniques conducteurs, comme décrit dans US 2010/0327811.

Les inventeurs de la présente invention se sont fixé pour but de proposer une nouvelle architecture d'accumulateurs lithium-air comprenant une association originale entre une électrode positive spécifique et une électrode négative spécifique, qui présentent un aspect sécuritaire et pour laquelle les réactions aux électrodes sont aisément réversibles.

## EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ainsi, l'invention a trait à un accumulateur lithium-air comprenant au moins une cellule électrochimique comprenant :

- une électrode négative, qui est une électrode à air ;
- une électrode positive, qui comprend un matériau à insertion de lithium ; et
- un électrolyte organique conducteur d'ions lithium disposé entre ladite électrode négative et ladite électrode positive, ledit électrolyte ne se dégradant pas, lorsqu'il est soumis à une tension allant de 3 V à 5,5 V exprimé par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , de préférence de 4,5 V à 5,5 V et ledit accumulateur étant caractérisé par une différence de potentiel entre le potentiel électrochimique de l'électrode positive et le

potentiel électrochimique de l'électrode négative supérieure à 4,5 V exprimée par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

Grâce aux différents éléments constitutifs de ladite cellule, l'on obtient :

- une amélioration de la réversibilité des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes du fait de l'utilisation d'un matériau à insertion de lithium pour constituer l'électrode positive, ce qui permet d'assurer, par voie de conséquence, une meilleure cyclabilité ;
- une sécurité accrue, du fait qu'il n'est plus utilisé de lithium métallique pour entrer dans la constitution d'une des électrodes, lequel lithium métallique est à l'origine de la formation de dendrites responsables de courts-circuits au sein de l'accumulateur.

Avant d'entrer plus en détail dans l'exposé de cette invention, nous précisons les définitions suivantes.

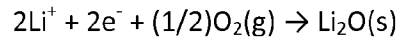
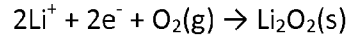
On précise, dans ce qui précède et ce qui suit, que les tensions ou potentiels sont exprimé(e)s par rapport au couple de référence  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Ce couple présente un potentiel d'oxydo-réduction de -3,02 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

Par électrode positive, on entend, classiquement, dans ce qui précède et ce qui suit, l'électrode qui fait office de cathode, quand l'accumulateur débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'il est en processus de décharge) et qui fait office d'anode lorsque l'accumulateur est en processus de charge.

Par électrode négative, on entend, classiquement, dans ce qui précède et ce qui suit, l'électrode qui fait office d'anode, quand l'accumulateur débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'il est en processus de décharge) et qui fait office de cathode, lorsque l'accumulateur est en processus de charge.

Comme mentionné précédemment, l'électrode négative de l'accumulateur de l'invention est une électrode à air, laquelle est classiquement utilisée dans les accumulateurs de l'art antérieur comme électrode positive et non comme électrode négative comme cela est le cas de l'invention.

Au niveau de cette électrode à air, l'oxygène est réduit lors de la charge de la cellule selon les équations électrochimiques suivantes :



5 L'électrode à air est destinée à être en contact direct avec l'air, en vue de permettre la réduction de l'oxygène et doit donc, classiquement, présenter des sites catalytiques et permettre l'échange d'électrons, ce qui se traduit par les propriétés suivantes :

- une diffusion de l'oxygène sous forme gazeuse ;
- 10 -une conductivité électronique ;
- une surface catalytique importante ;
- une bonne mouillabilité par l'électrolyte organique ;
- une bonne tenue mécanique.

15 D'un point de vue structural, une électrode à air apte à entrer dans la constitution d'un accumulateur conforme à l'invention peut comprendre :

- au moins un matériau conducteur électronique ;
- au moins un catalyseur ; et
- éventuellement, au moins un liant pour assurer la cohésion entre ledit matériau et ledit catalyseur.

20 Le matériau conducteur électronique peut être, de préférence, un matériau carboné, à savoir un matériau comprenant du carbone à l'état élémentaire.

On peut citer comme matériau carboné :

- du graphite ;
- des billes de mésocarbone ;
- 25 -des fibres de carbone ;
- du noir de carbone, tel que du noir d'acétylène, du noir tunnel, du noir de fourneau, du noir de lampe, du noir d'anthracène, du noir de charbon, du noir de gaz, du noir thermique) ;
- du graphène ; et
- 30 -des mélanges de ceux-ci.

Le matériau conducteur électronique peut être également une céramique conductrice électronique appartenant à la familles des nitrures d'élément(s) de transition, comme TiN, des carbures d'élément(s) de transition et/ou d'élément(s) métalloïde(s), comme TiC, SiC, des carbonitrures d'élément(s) de transition, comme TiCN, des oxydes simples d'élément(s) de transition, comme TiO et ZnO.

Il n'est pas exclu que le matériau conducteur électronique puisse contenir à la fois un matériau carboné tel que mentionné ci-dessus et une céramique conductrice électronique, telle que mentionnée ci-dessus.

Le catalyseur susmentionné est, d'un point de vue fonctionnel, un catalyseur apte à accélérer les réactions électrochimiques se produisant au niveau de l'électrode à air (que l'on soit en processus de décharge ou de charge) et, également, apte à augmenter la tension opérationnelle, à laquelle ces réactions électrochimiques ont lieu.

Un catalyseur répondant à ces spécificités peut être :

-un catalyseur constitué d'un métal noble au degré d'oxydation 0, comme le platine ou le palladium ou d'un alliage de métal noble et d'un autre élément métallique, tel qu'un alliage Pt-Fe ;

-un catalyseur comprenant un oxyde simple de ruthénium, tel que RuO<sub>2</sub>, un oxyde simple de manganèse, tel que MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un oxyde simple de fer, tel que Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un oxyde simple de cobalt, tel que Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou un oxyde simple de cuivre, tel que CuO ; ou

-un catalyseur comprenant un oxyde mixte de cobalt, tel que CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, un oxyde mixte de manganèse, tel que LaMnO<sub>3</sub>, un oxyde mixte de nickel, tel LaNiO<sub>3</sub> ; et

-les mélanges de ceux-ci.

De préférence, le catalyseur utilisé conformément à l'invention est un oxyde mixte ou simple de manganèse, un oxyde mixte ou simple de fer, un oxyde mixte ou simple de fer ou des mélanges de ceux-ci.

Pour assurer une cohésion entre le matériau conducteur électronique et le catalyseur, l'électrode négative peut comprendre un ou plusieurs liants, en particulier, un ou plusieurs liants polymériques.

Parmi les liants polymériques susceptibles d'être utilisés, on peut citer :

\*les (co)polymères fluorés éventuellement conducteurs de protons, tels que :

-les polymères fluorés, tels qu'un polytétrafluoroéthylène (connu sous l'abréviation PTFE), un polyfluorure de vinylidène (connu sous l'abréviation PVDF) ;

5 -les copolymères fluorés, tels qu'un poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropène) (connu sous l'abréviation PVDF-HFP) ;

-les polymères fluorés conducteurs de protons, tels que le Nafion® ;

\*les polymères élastomères, tels qu'un copolymère styrène-butadiène (connu sous l'abréviation SBR), un copolymère éthylène-propylène-monomère diénique  
10 (connu sous l'abréviation EPDM) ;

\*les polymères de la famille des alcools polyvinyliques ;

\*les polymères cellulosiques, tel qu'une carboxyméthylcellulose sodique ; et

\*les mélanges de ceux-ci.

15 De préférence, le liant utilisé est un liant à base d'un polymère fluoré, tel qu'un polytétrafluoroéthylène, un polyfluorure de vinylidène et les mélanges de ceux-ci, ce type de liant permettant l'obtention d'un bon réseau percolant.

Dans l'électrode négative, le matériau conducteur électronique tel que défini ci-dessus peut être présent en une proportion allant de 40 à 97% en masse par  
20 rapport à la masse totale du mélange comprenant ledit matériau et le ou les liants (ce qui signifie, en contrepartie, que le ou les liants peuvent être présent en une proportion allant de 3 à 60% en masse par rapport à la masse totale du mélange susmentionné).

Outre la présence d'au moins un matériau conducteur électronique, d'au moins un catalyseur et éventuellement d'au moins un liant, l'électrode négative peut  
25 comprendre également un support, destiné, comme son nom l'indique, à supporter les ingrédients susmentionnés, ce support pouvant, en outre, contribuer à assurer une bonne tenue mécanique de l'électrode et une bonne conduction électronique et permettre la diffusion des gaz, en particulier, l'oxygène. On peut ainsi qualifier cette électrode d'électrode supportée.

Ce support peut se présenter sous forme d'une mousse, d'une grille ou encore d'un support fibreux et peut être en un matériau comprenant un métal ou un alliage métallique ou encore en un matériau carboné.

Il peut s'agir, tout particulièrement, d'un support en carbone, d'un support en titane, d'un support en palladium, d'un support en cuivre, d'un support en or, d'un support en aluminium, d'un support en nickel ou d'un support en acier inoxydable.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, l'électrode négative comprend une grille ou mousse en nickel servant de support à une composition comprenant du noir de carbone (faisant office de matériau conducteur électronique), du PVDF (faisant office de liant) et de l'oxyde de manganèse (faisant office de catalyseur), l'oxyde de manganèse pouvant se présenter sous forme de nanofils.

Comme mentionné ci-dessus, l'électrode positive comprend un matériau à insertion de lithium, dont la tension de décharge est supérieure à 4,5 V exprimée par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

Un matériau répondant à cette spécificité peut être un matériau du type matériau lithié à structure spinelle, ce matériau étant connu sous l'appellation de « spinelle 5V ».

Plus spécifiquement, il peut s'agir d'un matériau répondant aux caractéristiques suivantes :

-un matériau de formule  $\text{LiM}^1\text{PO}_4$ , dans laquelle  $\text{M}^1$  est un élément de transition, des matériaux de ce type pouvant être  $\text{LiCoPO}_4$  ou  $\text{LiNiPO}_4$  ;

-un matériau de formule  $\text{LiM}^2\text{SO}_4\text{X}^1$ , dans laquelle  $\text{M}^2$  est un élément de transition et  $\text{X}^1$  est un élément halogène, des matériaux de ce type pouvant être  $\text{LiCoSO}_4\text{F}$ ,  $\text{LiNiSO}_4\text{F}$  ;

-un matériau de formule  $\text{Li}_2\text{M}^3\text{PO}_4\text{X}^2$ , dans laquelle  $\text{M}^3$  est un élément de transition et  $\text{X}^2$  est un élément halogène, des matériaux de ce type pouvant être  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ ,  $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$  ; ou

-un matériau de formule  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}^4_x\text{O}_4$ , dans laquelle  $\text{M}^4$  est un élément de transition choisi parmi Ni, Fe, Co et les mélanges de ceux-ci et x est compris entre 0,5 et 1, un matériau de ce type pouvant être  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ .

Outre la présence d'un matériau à insertion de lithium, l'électrode positive peut comprendre :

- au moins un matériau conducteur électronique ;
- au moins un liant pour assurer la cohésion entre ledit matériau à
- 5 insertion de lithium et ledit matériau conducteur électronique ; et
- éventuellement, des fibres conductrices électroniques.

Le matériau conducteur électronique peut être, de préférence, un matériau carboné, à savoir un matériau comprenant du carbone à l'état élémentaire.

On peut citer comme matériau carboné, du noir de carbone.

10 Le liant peut être, de préférence, un liant polymérique.

Parmi les liants polymériques susceptibles d'être utilisés, on peut citer :

\*les (co)polymères fluorés éventuellement conducteurs de protons, tels que :

- les polymères fluorés, tels qu'un polytétrafluoroéthylène (connu sous
- 15 l'abréviation PTFE), un polyfluorure de vinylidène (connu sous l'abréviation PVDF) ;
- les copolymères fluorés, tels qu'un poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropène) (connu sous l'abréviation PVDF-HFP) ;

-les polymères fluorés conducteurs de protons, tels que le Nafion® ;

- \*les polymères élastomères, tels qu'un copolymère styrène-butadiène
- 20 (connu sous l'abréviation SBR), un copolymère éthylène-propylène-monomère diénique (connu sous l'abréviation EPDM) ;

\*les polymères de la famille des alcools polyvinyliques ; et

\*les mélanges de ceux-ci.

Les fibres conductrices électroniques, lorsqu'elles sont présentes,

25 peuvent participer, en outre, à la bonne tenue mécanique de l'électrode positive et sont choisies, à cet effet, de sorte à présenter un module d'Young très important. Des fibres adaptées à cette spécificité peuvent être des fibres de carbone, telles que des fibres de carbone du type Tenax® ou VGCF-H®. Les fibres de carbone Tenax® contribuent à améliorer les propriétés mécaniques et présentent une bonne conductivité électrique. Les

fibres de carbone VGCF-H® sont des fibres synthétisées par vapeur et contribuent à améliorer les propriétés thermiques et électriques, la dispersion et l'homogénéité.

Outre la présence d'au moins un matériau à insertion de lithium, d'au moins un matériau conducteur électronique, d'au moins un liant et éventuellement de fibres conductrices électroniques, l'électrode positive peut comprendre également un support, destiné, comme son nom l'indique, à supporter les ingrédients susmentionnés, ce support pouvant, en outre, assurer une bonne tenue mécanique de l'électrode et une bonne conduction électronique. On peut ainsi qualifier l'électrode d'électrode supportée.

Ce support peut se présenter sous forme d'une mousse, d'une grille ou encore d'un support fibreux et peut être en un matériau comprenant un métal ou un alliage métallique ou encore en un matériau carboné.

Il peut s'agir, tout particulièrement, d'un support en carbone, d'un support en titane, d'un support en palladium, d'un support en cuivre, d'un support en or, d'un support en aluminium, d'un support en nickel ou d'un support en acier inoxydable.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'électrode positive comprend une grille en aluminium faisant office de support, sur laquelle est déposée une composition comprenant un matériau de formule  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  (faisant office de matériau à insertion de lithium), du noir de carbone (faisant office de matériau conducteur électronique), du PVDF (faisant office de liant) et des fibres de carbone (faisant office de fibres conductrices électroniques).

L'électrolyte destiné à entrer dans la constitution des accumulateurs de l'invention est un électrolyte organique conducteur d'ions lithium disposé entre ladite électrode négative et ladite électrode positive, ledit électrolyte ne se dégradant pas, lorsqu'il est soumis à une tension allant de 3 V à 5,5 V exprimé par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , ce qui signifie qu'il conserve ses propriétés intactes après avoir été soumis à une telle tension.

Un électrolyte répondant à cette spécificité peut être un électrolyte comprenant :

-un sel de lithium ;

-au moins un solvant organique appartenant à la famille des solvants carbonates, des solvants sulfones ou des solvants lactones ; et

-éventuellement un additif de stabilisation appartenant à la famille des composés phosphates ou anhydrides.

5 A titre d'exemples, le sel de lithium peut être choisi dans le groupe constitué par  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ , le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium (connu sous l'abréviation LiTFSI)  $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{CF}_3]_2$ , le bis(oxalato)borate de lithium (connu sous l'abréviation LIBOB), le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (connu sous l'abréviation LiFSI),  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$  (connu sous l'abréviation LiFAP), le trifluorométhanesulfonate de lithium (connu sous l'abréviation LiTf), le bis-trifluorométhanesulfonylimide de lithium (connu sous l'abréviation Lilm) et les mélanges de ceux-ci.

Le sel de lithium peut être compris, dans l'électrolyte, à hauteur de 0,3 M à 2 M.

15 Comme solvant organique appartenant à la famille des solvants carbonates, on peut citer le carbonate d'éthylène (connu sous l'abréviation EC), le carbonate de propylène (connu sous l'abréviation PC), le carbonate de diméthyle (connu sous l'abréviation DMC), le carbonate de diéthyle (connu sous l'abréviation EMC) et les mélanges de ceux-ci.

20 Comme solvant organique appartenant à la famille des solvants lactones, on peut citer la  $\gamma$ -butyrolactone, la  $\gamma$ -valérolactone, la  $\delta$ -valérolactone, la  $\epsilon$ -caprolactone, la  $\gamma$ -caprolactone.

25 Comme solvant organique appartenant à la famille des solvants sulfones, on peut citer l'éthylméthylsulfone (connu sous l'abréviation EMS), la triméthylènesulfone (connu sous l'abréviation TriMS), la 1-méthyltriméthylènesulfone (connu sous l'abréviation MTS), l'éthyl-sec-butylsulfone (connu sous l'abréviation EiBS), l'éthyl-iso-propylsulfone (connu sous l'abréviation EiPS) et également le 3,3,3-trifluoropropylméthylsulfone (connu sous l'abréviation FPMS).

Le solvant peut être utilisé sous forme d'un seul solvant ou d'un mélange de solvants distincts (pouvant former ainsi un solvant binaire ou un solvant ternaire.

Par exemple, il peut s'agir uniquement de EC, d'un solvant binaire  
5 EC/EMC (1 :1) ou d'un solvant ternaire pouvant comprendre trois solvants dans des proportions (1 :1 :1) à (1 :8 :1) ou (8 :1 :1) ou encore (1 :1 :8), un exemple spécifique étant le solvant ternaire EC/PC/DMC (1 :1 :3).

Comme additif de stabilisation, on peut citer, lorsque celui-ci est un composé phosphate, le tris(hexafluoroisopropyl)phosphate (connu sous l'abréviation  
10 HFiP).

Comme additif de stabilisation, on peut citer, lorsque celui-ci est un composé anhydride, l'anhydride éthanoïque, l'anhydride propanoïque, l'anhydride benzoïque, l'anhydride butanoïque, l'anhydride cis-butènedioïque, l'anhydride butane-1,4-dicarboxylique, l'anhydride pentane-1,5-dicarboxylique, l'anhydride hexane-1,6-  
15 dicarboxylique, l'anhydride 2,2-diméthylbutane-1,4-dicarboxylique, l'anhydride 2,2-diméthylpentane-1,5-dicarboxylique, l'anhydride 4-bromophthalique, l'anhydride 4-chloroformylphthalique, l'anhydride phthalique, l'anhydride benzoglutarique et les mélanges de ceux-ci.

Cet additif peut être présent dans l'électrolyte à raison de 0,01% à  
20 moins de 30% massique par rapport à la masse totale de l'électrolyte.

L'électrolyte liquide susmentionné peut être amené, dans les cellules électrochimiques des accumulateurs de l'invention, à imprégner un séparateur, lequel est disposé entre l'électrode positive et l'électrode négative de la cellule électrochimique.

Ce séparateur peut être en un matériau poreux apte à accueillir dans sa  
25 porosité l'électrolyte liquide.

Ce séparateur peut consister en une membrane en un matériau choisi parmi la fibre de verre, un matériau polymérique (tel qu'un polyéthylène, un polypropylène ou un mélange des deux).

L'électrolyte peut être également un liquide ionique.

L'électrolyte peut consister également en un électrolyte solide, par exemple, une membrane céramique conductrice d'ions lithium, dénommée classiquement LISICON (correspondant à la terminologie anglaise Lithium Super Ionic Conductor), cette membrane céramique pouvant être du type perovskite, tel que  
5 (La,Li)TiO<sub>3</sub> (connu sous l'abréviation LLTO), du type garnet, tel que Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, Li<sub>6</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>11,5</sub>, du type phosphate, tel que Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ge<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> avec 0<x<0,8 (connu sous l'abréviation LAGP) et Li<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> avec 0,25<x<0,3/Li<sub>1+x+y</sub>Ti<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-y</sub> avec 0,2<x<0,25 et 0<y<0,05 (connu sous l'abréviation LTAP), cette membrane étant particulièrement stable en présence du matériau à insertion de lithium de l'électrode  
10 positive, alors qu'elle n'est pas stable en présence de lithium métallique.

L'accumulateur de l'invention peut être inclus dans une enceinte étanche alimentée en oxygène en vue de son fonctionnement.

Un accumulateur spécifique à l'invention est un accumulateur comprenant au moins une cellule électrochimique comprenant :

- 15 -une électrode négative comprenant une grille en nickel servant de support à une composition comprenant du noir de carbone (faisant office de matériau conducteur électronique), du PVDF (faisant office de liant) et de l'oxyde de manganèse (faisant office de catalyseur), l'oxyde de manganèse pouvant se présenter sous forme de nanofils ;
- 20 -une électrode positive comprenant une grille en aluminium faisant office de support, sur laquelle est déposée une composition comprenant un matériau de formule LiMn<sub>1,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub> (faisant office de matériau à insertion de lithium), du noir de carbone (faisant office de matériau conducteur électronique), du PVDF (faisant office de liant) et des fibres de carbone (faisant office de fibres conductrices électronique) ; et
- 25 -un séparateur poreux disposé entre ladite électrode négative et ladite électrode positive, ledit séparateur étant imprégné d'un électrolyte comprenant un sel de lithium LiPF<sub>6</sub> dans un mélange de solvant EC/PC/DMC dans des proportions volumiques (1 :1 :3).

Les accumulateurs de l'invention peuvent être réalisés par des  
30 techniques classiques à la portée de l'homme du métier, par exemple, par empilements

des différents éléments constitutifs de l'accumulateur (à savoir, électrode négative, électrode positive et séparateur), cet empilement étant maintenu dans un boîtier.

L'électrode positive et l'électrode négative peuvent être préparées préalablement, avant leur incorporation dans l'accumulateur, cette préparation pouvant  
5 consister, pour chacune de ces électrodes en la succession d'étapes suivantes :

-une étape de préparation de la composition d'électrode (par exemple, pour l'électrode négative, une composition comprenant un matériau conducteur électronique, un liant organique, un catalyseur et pour l'électrode positive, une composition comprenant un matériau à insertion de lithium, un liant organique, un  
10 matériau conducteur électronique) ;

-une étape de dépôt de ces compositions sur un support, par exemple une grille métallique.

Plus spécifiquement, la préparation d'un accumulateur conforme à l'invention peut comprendre :

15 -une étape de positionnement d'une électrode positive dans un couvercle de boîtier ;

-une étape d'empilement sur l'électrode positive d'un séparateur ;

-une étape d'empilement sur le séparateur d'une électrode négative ;

-une étape de positionnement d'un couvercle de boîtier sur l'électrode  
20 négative, de sorte à solidariser les différents éléments de l'accumulateur.

L'invention va maintenant être décrite, en référence aux exemples suivants, donnés à titre indicatif et non limitatif.

## BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 est une vue illustrant le montage d'un accumulateur  
25 conforme à l'invention selon l'exemple 1 décrit ci-dessous.

La figure 2 illustre la courbe de la première charge de l'accumulateur obtenu selon l'exemple 1, cette courbe représentant l'évolution du potentiel V (en V) en fonction de la capacité C (en mAh/g).

La figure 3 illustre la courbe illustrant deux cycles charge/décharge de l'accumulateur obtenu selon l'exemple 2, cette courbe représentant l'évolution du potentiel V (en V) en fonction de la capacité C (en mAh/g).

## EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

### 5 EXEMPLE 1

L'exemple suivant illustre la préparation d'un accumulateur lithium-air comportant une électrode négative à air (anode) et une électrode positive comportant un matériau à haut potentiel (lequel est exprimé par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) et un électrolyte spécifique.

10 La préparation de cet accumulateur comprend :  
-la fabrication de l'électrode négative (étape a) ;  
-la fabrication de l'électrode positive (étape b) ;  
-la fabrication de l'électrolyte (étape c) ; et  
-l'assemblage de l'accumulateur (étape d).

15

#### a) Fabrication de l'électrode négative

On mélange 0,852 g de carbone Super C65 à 24,5 g de N-méthyl-2-pyrrolidone (connu sous l'abréviation NMP), 0,426 g de polyfluorure de vinylidène (connu sous l'abréviation PVDF) et 0,142 g de nanofils d'oxyde de manganèse dans la phase  $\alpha$ ,  
20 moyennant quoi l'on obtient une encre. Cette encre est, ensuite, enduite sur une grille en nickel de 200  $\mu\text{m}$  de hauteur. L'ensemble résultant de cette enduction est séché dans une étuve à 60°C pendant 24 heures. Une électrode négative est réalisée grâce à un emporte-pièce cylindrique de 14 mm de diamètre. Une fois obtenue, cette électrode est ensuite séchée sous vide et à 80°C pendant 48 heures.

25

#### b) Fabrication de l'électrode positive

On mélange 0,476 g de  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ , 0,016 g de carbone Super C65, 0,016 g de fibres de carbone et 0,027 g de polyfluorure de vinylidène dans 2,5 g de N-méthyl-2-pyrrolidone (connu sous l'abréviation NMP) pendant 20 minutes, moyennant

quoi l'on obtient une encre. Cette encre est ensuite enduite sur une grille en aluminium puis l'ensemble résultant est séché dans une étuve à 60°C pendant 24 heures. Une électrode est réalisée grâce à un emporte-pièce cylindrique de 14 mm de diamètre. Une fois obtenue, cette électrode est ensuite séchée sous vide et à 80°C pendant 48 heures.

5 La capacité de l'électrode obtenue est de 0,83 mAh.

#### c) Fabrication de l'électrolyte

L'électrolyte est préparé en mélangeant dans une boîte à gants 100 mL de carbonate d'éthylène, 100 mL de carbonate de propylène et 300 mL de carbonate de diméthyle, auxquels ont été ajoutés 151,9 g de LiPF<sub>6</sub>. Le mélange est homogénéisé par agitation pendant 72 heures.

#### d) Assemblage de la pile

L'accumulateur a été assemblé dans une boîte à gants remplie d'argon comprenant une proportion d'oxygène et d'eau inférieure à 0,1 ppm.

L'accumulateur a été réalisé comme représenté sur la figure 1 jointe en annexe, en commençant par l'électrode positive puis finissant par l'électrode négative, les différents éléments de l'accumulateur étant, dans l'ordre, les suivants :

- un fond de boîtier 3 ;
- un joint d'étanchéité 5 ;
- une électrode positive 7 ;
- un disque de Viledon 9 (qui est une membrane en fibres non tissées de polyoléfines (polypropylène/polyéthylène) et un disque de Calgard 11 (qui est une membrane de polypropylène);
- une électrode négative 13 ;
- un ressort 15 ; et
- un couvercle 17.

L'électrolyte imprègne les deux disques susmentionnés à hauteur de 150 µL.

L'accumulateur résultant est soumis à un test de cyclage.

Pour ce faire, l'accumulateur a été introduit dans une enceinte étanche en verre, dans laquelle un flux d'oxygène pur d'une pression de 1 atmosphère permet une bonne exposition de l'accumulateur à l'oxygène.

Les bornes positive et négative de l'accumulateur ont ensuite été branchées à un système de test de batterie (potentiostat, galvanostat). L'accumulateur a subi un cycle de charge à C/20 (0,041 mA) jusqu'à 2,15 V comme illustré sur la figure 2 jointe en annexe.

## EXEMPLE 2

L'exemple 2 reprend les mêmes conditions que l'exemple 1 à quelques exceptions près.

Pour réaliser l'anode à air, on mélange 0,300 g de carbone Super C65, 9,8 g de N-méthyl-2-pyrrolidone, 0,150 g de polyfluorure de vinylidène et 0,10 g de nanofils d'oxyde de manganèse dans la phase alpha pendant 15 minutes.

L'électrode positive est quant à elle fabriquée dans des conditions similaires à celles de l'exemple 1, si n'est au niveau des quantités respectives des réactifs, qui sont les suivantes : 0,531 g de  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ , 0,018 g de carbone Super C65, 0,018 g de fibres de carbone et 0,030 g de polyfluorure de vinylidène.

La capacité de l'électrode est 1,1511 mAh.

L'électrolyte et l'assemblage de la pile sont en tous points similaires à l'exemple 1 mentionné ci-dessus.

La cellule a subi 4 cycles charge/décharge entre 1,6 V et 0,56 V à C/20 (0,057 mA) comme illustré sur la figure 3 jointe en annexe, les 4 courbes illustrant ces cycles étant similaires.

**REVENDICATIONS**

1. Accumulateur lithium-air comprenant au moins une cellule électrochimique comprenant :

- 5                   -une électrode négative, qui est une électrode à air ;  
                  -une électrode positive, qui comprend un matériau à insertion de lithium ; et

                  -un électrolyte organique conducteur d'ions lithium disposé entre ladite électrode négative et ladite électrode positive, ledit électrolyte ne se dégradant pas, lorsqu'il est soumis à une tension allant de 3 V à 5,5 V exprimé par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et ledit accumulateur étant caractérisé par une différence de potentiel entre le potentiel électrochimique de l'électrode positive et le potentiel électrochimique de l'électrode négative supérieure à 4,5 V exprimée par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

10

15                   2. Accumulateur lithium-air selon la revendication 1, dans lequel l'électrode négative comprend :

- au moins un matériau conducteur électronique ;  
                  -au moins un catalyseur ; et  
                  -éventuellement, au moins un liant pour assurer la cohésion entre ledit  
20   matériau et ledit catalyseur.

                  3. Accumulateur lithium-air selon la revendication 2, dans lequel le matériau conducteur électronique est choisi parmi les matériaux carbonés, les céramiques conductrices électroniques.

25

                  4. Accumulateur lithium-air selon la revendication 3, dans lequel le matériau carboné peut être choisi parmi le graphite, des billes de mésocarbène, des fibres de carbone, du noir de carbone, du graphène et les mélanges de ceux-ci.

5. Accumulateur lithium-air selon la revendication 3, dans lequel la céramique conductrice électronique est choisie parmi les nitrures d'élément(s) de transition, les carbures d'élément(s) de transition et/ou d'élément(s) métalloïde(s), les carbonitrures d'élément(s) de transition, les oxydes simples d'élément(s) de transition.

5

6. Accumulateur lithium-air selon la revendication 2, dans lequel le catalyseur est choisi parmi :

-les catalyseurs constitués d'un métal noble au degré d'oxydation 0 ou d'un alliage de métal noble et d'un autre élément métallique ;

10

-les catalyseurs comprenant un oxyde simple de ruthénium, un oxyde simple de manganèse, un oxyde simple de fer, un oxyde simple de cobalt ou un oxyde simple de cuivre ;

-les catalyseurs comprenant un oxyde mixte de cobalt, un oxyde mixte de manganèse, un oxyde mixte de nickel ; et

15

-les mélanges de ceux-ci.

7. Accumulateur lithium-air selon la revendication 2, dans lequel le catalyseur est un oxyde mixte ou simple de manganèse, un oxyde mixte ou simple de fer, un oxyde mixte ou simple de fer ou des mélanges de ceux-ci.

20

8. Accumulateur lithium-air selon la revendication 2, dans lequel le liant est un liant polymérique.

9. Accumulateur lithium-air selon la revendication 8, dans lequel le liant polymérique est choisi parmi les (co)polymères fluorés éventuellement conducteurs de protons, les polymères élastomères, les polymères de la famille des alcools polyvinyliques, les polymères cellulosiques et les mélanges de ceux-ci.

25

10. Accumulateur lithium-air selon la revendication 9, dans lequel le liant polymérique est un polymère fluoré choisi parmi un polytétrafluoroéthylène, un polyfluorure de vinylidène et les mélanges de ceux-ci.

5 11. Accumulateur lithium-air selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrode négative comprend un support en un matériau comprenant un métal ou un alliage métallique ou en un matériau carboné.

10 12. Accumulateur lithium-air selon la revendication 2, dans lequel l'électrode négative comprend une grille ou mousse en nickel servant de support à une composition comprenant du noir de carbone faisant office de matériau conducteur électronique, du polyfluorure de vinylidène faisant office de liant et de l'oxyde de manganèse faisant office de catalyseur, l'oxyde de manganèse pouvant se présenter sous forme de nanofils.

15 13. Accumulateur lithium-air selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le matériau à insertion de lithium est un matériau lithié à structure spinelle.

20 14. Accumulateur lithium-air selon la revendication 13, dans lequel le matériau à structure spinelle est choisi parmi :

-les matériaux de formule  $\text{LiM}^1\text{PO}_4$ , dans laquelle  $\text{M}^1$  est un élément de transition, des matériaux de ce type pouvant être  $\text{LiCoPO}_4$  ou  $\text{LiNiPO}_4$ ;

25 -les matériaux de formule  $\text{LiM}^2\text{SO}_4\text{X}^1$ , dans laquelle  $\text{M}^2$  est un élément de transition et  $\text{X}^1$  est un élément halogène, des matériaux de ce type pouvant être  $\text{LiCoSO}_4\text{F}$ ,  $\text{LiNiSO}_4\text{F}$  ;

-les matériaux de formule  $\text{Li}_2\text{M}^3\text{PO}_4\text{X}^2$ , dans laquelle  $\text{M}^3$  est un élément de transition et  $\text{X}^2$  est un élément halogène, des matériaux de ce type pouvant être  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ ,  $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$  ; ou

-les matériaux de formule  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}^4_x\text{O}_4$ , dans laquelle  $\text{M}^4$  est un élément de transition choisi parmi Ni, Fe, Co et les mélanges de ceux-ci et x est compris entre 0,5 et 1, un matériau de ce type pouvant être  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ .

5 15. Accumulateur lithium-air selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrode positive comprend, en outre :

-au moins un matériau conducteur électronique ;

-au moins un liant pour assurer la cohésion entre ledit matériau à insertion de lithium et ledit matériau conducteur électronique ; et

10 -éventuellement, des fibres conductrices électroniques.

16. Accumulateur lithium-air selon la revendication 15, dans lequel le matériau conducteur électronique est un matériau carboné.

15 17. Accumulateur lithium-air selon la revendication 15, dans lequel le liant est un liant polymérique.

18. Accumulateur lithium-air selon la revendication 17, dans lequel le liant polymérique est choisi parmi les (co)polymères fluorés éventuellement conducteurs  
20 de protons, les polymères élastomères, les polymères de la famille des alcools polyvinyliques et les mélanges de ceux-ci.

19. Accumulateur lithium-air selon la revendication 15, dans lequel les fibres conductrices électroniques sont des fibres de carbone.

25

20. Accumulateur lithium-air selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrode positive comprend un support en un matériau comprenant un métal ou un alliage métallique ou en un matériau carboné.

21. Accumulateur lithium-air selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrode positive comprend une grille en aluminium faisant office de support, sur laquelle est déposée une composition comprenant un matériau de formule  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  faisant office de matériau à insertion de lithium, du noir de carbone faisant office de matériau conducteur électronique, du polyfluorure de vinylidène faisant office de liant et des fibres de carbone faisant office de fibres conductrices électroniques.

22. Accumulateur lithium-air selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrolyte comprend :

- au moins un sel de lithium ;
- au moins un solvant organique appartenant à la famille des solvants carbonates ou des solvants sulfones ou des solvants lactones ; et
- éventuellement un additif de stabilisation appartenant à la famille des composés phosphates ou anhydrides.

23. Accumulateur lithium-air selon la revendication 22, dans lequel le sel de lithium est choisi dans le groupe constitué par  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ , le bistrifluorométhylsulfonylimide de lithium (connu sous l'abréviation LiTFSI)  $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{CF}_3]_2$ , le bis(oxalato)borate de lithium (connu sous l'abréviation LIBOB), le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (connu sous l'abréviation LiFSI),  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$  (connu sous l'abréviation LiFAP), le trifluorométhanesulfonate de lithium (connu sous l'abréviation LiTf), le bis-trifluorométhanesulfonylimide de lithium (connu sous l'abréviation Lilm) et les mélanges de ceux-ci.

24. Accumulateur lithium-air selon la revendication 22, dans lequel le solvant carbonate est choisi parmi le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle ou des mélanges de ceux-ci.

25. Accumulateur lithium-air selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrolyte liquide imprègne un séparateur en un matériau poreux.

5 26. Accumulateur lithium-air selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui est un accumulateur comprenant au moins une cellule électrochimique comprenant :

-une électrode négative comprenant une grille en nickel servant de support à une composition comprenant du noir de carbone faisant office de matériau conducteur électronique, du polyfluorure de vinylidène faisant office de liant et de l'oxyde de manganèse (faisant office de catalyseur), l'oxyde de manganèse pouvant se présenter sous forme de nanofils ;

-une électrode positive comprenant une grille en aluminium faisant office de support, sur laquelle est déposée une composition comprenant un matériau de formule  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  faisant office de matériau à insertion de lithium, du noir de carbone (faisant office de matériau conducteur électronique), du polyfluorure de vinylidène faisant office de liant et des fibres de carbone faisant office de fibres conductrices électronique ; et

-un séparateur poreux disposé entre ladite électrode négative et ladite électrode positive, ledit séparateur étant imprégné d'un électrolyte comprenant un sel de lithium  $\text{LiPF}_6$  dans un mélange de solvant EC/PC/DMC dans des proportions volumiques (1 :1 :3).

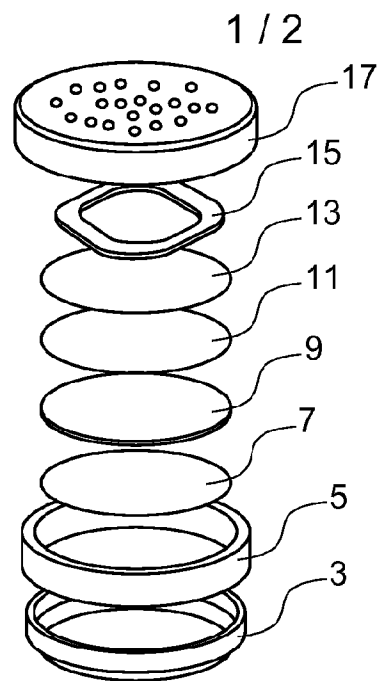


FIG. 1

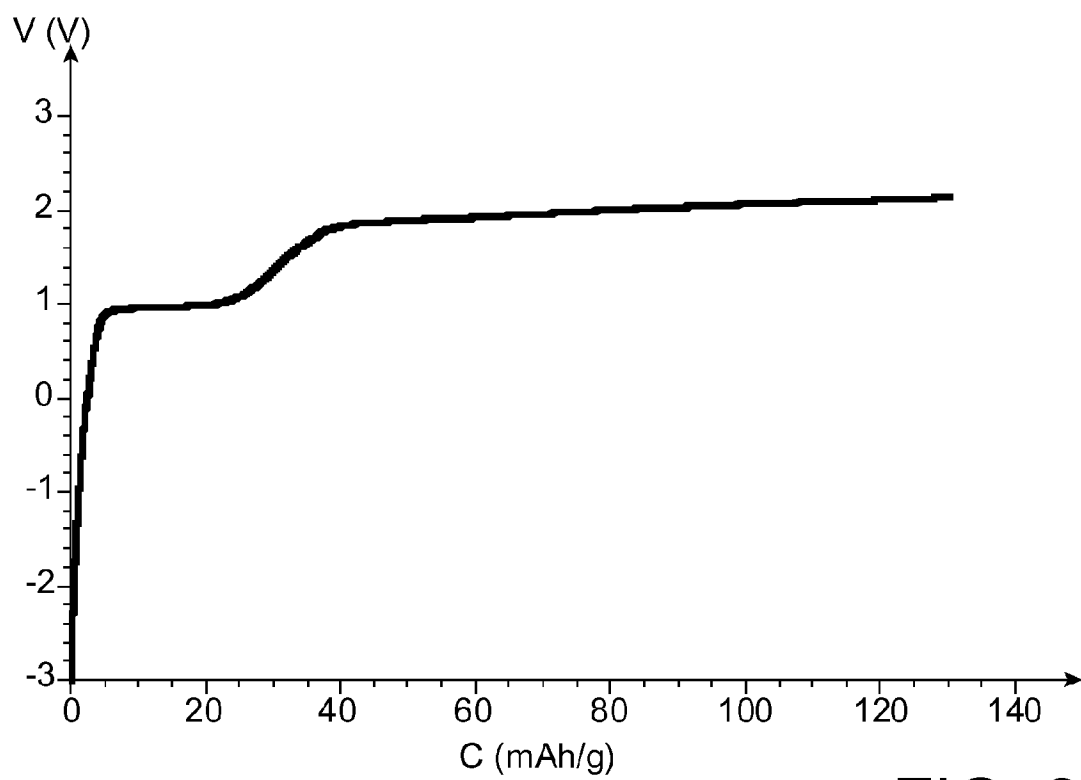


FIG. 2

2 / 2

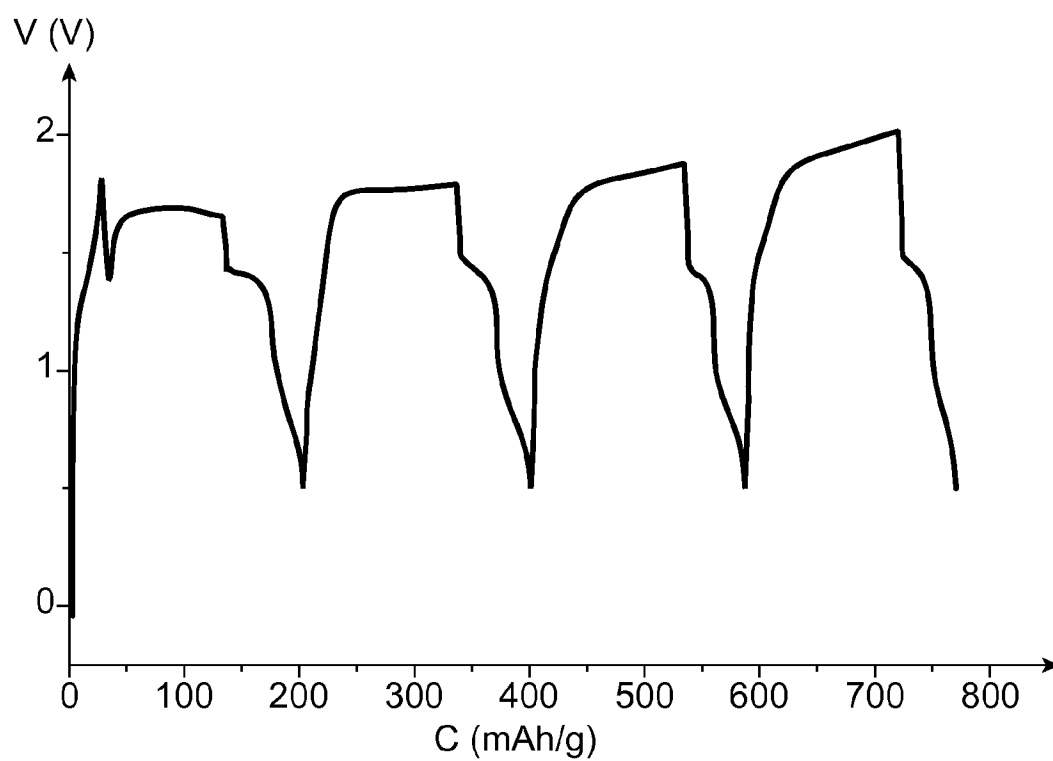


FIG. 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/058354

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| INV.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | H01M4/90<br>H01M12/08                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | H01M4/86<br>H01M4/505<br>H01M4/525<br>H01M4/58                       |
| ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |
| B. FIELDS SEARCHED                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>H01M                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                       | Relevant to claim No.                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP 11 185754 A (MITSUBISHI CHEM CORP)<br>9 July 1999 (1999-07-09)<br>abstract                                                                                                                                                                                                                                            | 1-26                                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JAKE CHRISTENSEN ET AL: "A Critical<br>Review of Li/Air Batteries",<br>JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY,<br>vol. 159, no. 2,<br>1 January 2012 (2012-01-01), page R1,<br>XP055038894,<br>ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/2.086202jes<br>the whole document<br>* voir p.R5-R14; en particulier p.R6/R7,<br>Figs.6-9 * | 1-26                                                                 |
| -----<br>-/--                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>23 September 2013                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Date of mailing of the international search report<br><br>02/10/2013 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Authorized officer<br><br>Stellmach, Joachim                         |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/058354

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                       |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
| X                                                    | US 2009/053594 A1 (JOHNSON LONNIE G [US]<br>ET AL) 26 February 2009 (2009-02-26)<br>the whole document<br>* voir Figs. 7, 10-14, 17, 19; [0030] -<br>[0033]; [0036]; [0039] - [0043]; [0047];<br>revendications *                                                                                                                                              | 1-26                  |
| X                                                    | WO 2005/083829 A2 (POLYPLUS BATTERY CO INC<br>[US]; VISCO STEVEN J [US]; NIMON YEVGENIY<br>S [U]) 9 September 2005 (2005-09-09)<br>the whole document<br>* voir Figs. 4 -6; revendications *                                                                                                                                                                   | 1-26                  |
| X                                                    | FR 2 941 091 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE<br>ATOMIQUE [FR]) 16 July 2010 (2010-07-16)<br>the whole document<br>* voir p.3, 1.14 - 17; revendications *                                                                                                                                                                                                             | 1-26                  |
| Y                                                    | US 5 510 209 A (ABRAHAM KUZHIKALAIL M [US]<br>ET AL) 23 April 1996 (1996-04-23)<br>the whole document<br>* voir col.1, 1.27 - col.2, 17;<br>revendications *                                                                                                                                                                                                   | 1-26                  |
| Y                                                    | KUBOKI T ET AL: "Lithium-air batteries<br>using hydrophobic room temperature ionic<br>liquid electrolyte",<br>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH,<br>vol. 146, no. 1-2,<br>26 August 2005 (2005-08-26), pages<br>766-769, XP027756534,<br>ISSN: 0378-7753<br>[retrieved on 2005-08-26]<br>the whole document<br>* voir p. 767, Fig.1; p.768, Figs. 2,4; | 1-26                  |
| Y                                                    | OGASAWARA T ET AL: "Rechargeable Li2O2<br>electrode for lithium batteries",<br>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,<br>ACS PUBLICATIONS, US,<br>vol. 128, no. 4, 1 May 2006 (2006-05-01),<br>pages 1390-1393, XP002495474,<br>ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA056811Q<br>the whole document<br>* voir p.1393, Conclusions *                               | 1-26                  |
| Y                                                    | JORISSEN ET AL: "Bifunctional oxygen/air<br>electrodes",<br>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH,<br>vol. 155, no. 1,<br>18 April 2006 (2006-04-18), pages 23-32,<br>XP027937591,<br>ISSN: 0378-7753<br>[retrieved on 2006-04-18]<br>the whole document<br>* voir p. 24, Tables 1 - 3 p.25, Fig.1 *                                                       | 1-26                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/058354

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date         |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| JP 11185754                               | A                   | 09-07-1999                 | -----                       |
| US 2009053594                             | A1                  | 26-02-2009                 | CN 101409376 A 15-04-2009   |
|                                           |                     |                            | JP 2009170400 A 30-07-2009  |
|                                           |                     |                            | KR 20090020521 A 26-02-2009 |
|                                           |                     |                            | US 2009053594 A1 26-02-2009 |
| WO 2005083829                             | A2                  | 09-09-2005                 | -----                       |
|                                           |                     |                            | AU 2004316638 A1 09-09-2005 |
|                                           |                     |                            | BR PI0418500 A 15-05-2007   |
|                                           |                     |                            | CA 2555637 A1 09-09-2005    |
|                                           |                     |                            | CN 101702444 A 05-05-2010   |
|                                           |                     |                            | EP 1714349 A2 25-10-2006    |
|                                           |                     |                            | JP 2007524204 A 23-08-2007  |
|                                           |                     |                            | KR 20070004670 A 09-01-2007 |
|                                           |                     |                            | US 2005175894 A1 11-08-2005 |
|                                           |                     |                            | US 2008038641 A1 14-02-2008 |
|                                           |                     |                            | US 2011014522 A1 20-01-2011 |
|                                           |                     |                            | US 2013004852 A1 03-01-2013 |
|                                           |                     |                            | WO 2005083829 A2 09-09-2005 |
| FR 2941091                                | A1                  | 16-07-2010                 | NONE                        |
| US 5510209                                | A                   | 23-04-1996                 | NONE                        |
|                                           |                     |                            | -----                       |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/058354

| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. H01M4/90 H01M4/86 H01M4/505 H01M4/525 H01M4/58<br>H01M12/08<br>ADD.<br>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>H01M<br>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche<br>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                                                                                     | no. des revendications visées                                    |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | JP 11 185754 A (MITSUBISHI CHEM CORP)<br>9 juillet 1999 (1999-07-09)<br>abrégé                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1-26                                                             |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | -----<br>JAKE CHRISTENSEN ET AL: "A Critical Review of Li/Air Batteries",<br>JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY,<br>vol. 159, no. 2,<br>1 janvier 2012 (2012-01-01), page R1,<br>XP055038894,<br>ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/2.086202jes<br>le document en entier<br>* voir p.R5-R14; en particulier p.R6/R7,<br>Figs.6-9 *<br>-----<br>-/-- | 1-26                                                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
| * Catégories spéciales de documents cités:<br>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)<br>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée<br>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention<br>"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<br>"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<br>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale |
| 23 septembre 2013                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 02/10/2013                                                       |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Fonctionnaire autorisé<br><br>Stellmach, Joachim                 |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                               |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                                                                                                | no. des revendications visées |
| X                                               | US 2009/053594 A1 (JOHNSON LONNIE G [US]<br>ET AL) 26 février 2009 (2009-02-26)<br>le document en entier<br>* voir Figs. 7, 10-14, 17, 19; [0030] -<br>[0033]; [0036]; [0039] - [0043]; [0047];<br>revendications *                                                                                                                                           | 1-26                          |
| X                                               | WO 2005/083829 A2 (POLYPLUS BATTERY CO INC<br>[US]; VISCO STEVEN J [US]; NIMON YEVGENIY<br>S [U] 9 septembre 2005 (2005-09-09)<br>le document en entier<br>* voir Figs. 4 -6; revendications *                                                                                                                                                                | 1-26                          |
| X                                               | FR 2 941 091 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE<br>ATOMIQUE [FR])<br>16 juillet 2010 (2010-07-16)<br>le document en entier<br>* voir p.3, l.14 - 17; revendications *                                                                                                                                                                                                   | 1-26                          |
| Y                                               | US 5 510 209 A (ABRAHAM KUZHIKALAIL M [US]<br>ET AL) 23 avril 1996 (1996-04-23)<br>le document en entier<br>* voir col.1, l.27 - col.2, 17;<br>revendications *                                                                                                                                                                                               | 1-26                          |
| Y                                               | KUBOKI T ET AL: "Lithium-air batteries<br>using hydrophobic room temperature ionic<br>liquid electrolyte",<br>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH,<br>vol. 146, no. 1-2,<br>26 août 2005 (2005-08-26), pages 766-769,<br>XP027756534,<br>ISSN: 0378-7753<br>[extrait le 2005-08-26]<br>le document en entier<br>* voir p. 767, Fig.1; p.768, Figs. 2,4; | 1-26                          |
| Y                                               | OGASAWARA T ET AL: "Rechargeable Li2O2<br>electrode for lithium batteries",<br>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,<br>ACS PUBLICATIONS, US,<br>vol. 128, no. 4, 1 mai 2006 (2006-05-01),<br>pages 1390-1393, XP002495474,<br>ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA056811Q<br>le document en entier<br>* voir p.1393, Conclusions *                           | 1-26                          |
|                                                 | -/--                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                               |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                               |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                                                                     | no. des revendications visées |
| Y                                               | <p>JORISSEN ET AL: "Bifunctional oxygen/air electrodes",<br/>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH,<br/>vol. 155, no. 1,<br/>18 avril 2006 (2006-04-18), pages 23-32,<br/>XP027937591,<br/>ISSN: 0378-7753<br/>[extrait le 2006-04-18]<br/>le document en entier<br/>* voir p. 24, Tables 1 - 3 p.25, Fig.1 *</p> <p>-----</p> | 1-26                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/058354

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| JP 11185754                                     | A  | 09-07-1999             | -----                                   |                        |
| US 2009053594                                   | A1 | 26-02-2009             | CN 101409376 A                          | 15-04-2009             |
|                                                 |    |                        | JP 2009170400 A                         | 30-07-2009             |
|                                                 |    |                        | KR 20090020521 A                        | 26-02-2009             |
|                                                 |    |                        | US 2009053594 A1                        | 26-02-2009             |
| WO 2005083829                                   | A2 | 09-09-2005             | AU 2004316638 A1                        | 09-09-2005             |
|                                                 |    |                        | BR PI0418500 A                          | 15-05-2007             |
|                                                 |    |                        | CA 2555637 A1                           | 09-09-2005             |
|                                                 |    |                        | CN 101702444 A                          | 05-05-2010             |
|                                                 |    |                        | EP 1714349 A2                           | 25-10-2006             |
|                                                 |    |                        | JP 2007524204 A                         | 23-08-2007             |
|                                                 |    |                        | KR 20070004670 A                        | 09-01-2007             |
|                                                 |    |                        | US 2005175894 A1                        | 11-08-2005             |
|                                                 |    |                        | US 2008038641 A1                        | 14-02-2008             |
|                                                 |    |                        | US 2011014522 A1                        | 20-01-2011             |
|                                                 |    |                        | US 2013004852 A1                        | 03-01-2013             |
|                                                 |    |                        | WO 2005083829 A2                        | 09-09-2005             |
| FR 2941091                                      | A1 | 16-07-2010             | AUCUN                                   |                        |
| US 5510209                                      | A  | 23-04-1996             | AUCUN                                   |                        |