

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 059 837

②1 N° d'enregistrement national : 16 61992

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : H 01 M 10/42 (2017.01), H 01 M 10/0525, 10/058, 2/16

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.12.16.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 08.06.18 Bulletin 18/23.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-  
sment public — FR.

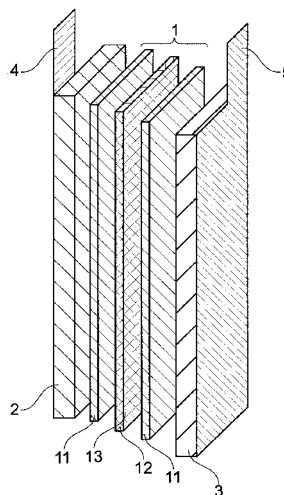
⑦2 Inventeur(s) : BRUN-BUISSON DAVID, DUCROS  
JEAN-BAPTISTE, IORDACHE ADRIANA et SOLAN  
SEBASTIEN.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-  
sment public.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET NONY.

⑤4 ACCUMULATEUR ELECTROCHIMIQUE METAL-ION, COMPRENANT UN SEPARATEUR REGENERATEUR DE  
CAPACITE, PROCEDES DE REALISATION DE SEPARATEUR ASSOCIES.

⑤7 La présente invention concerne un Accumulateur (A)  
électrochimique métal-ion, tel qu'un accumulateur Li-ion,  
comportant au moins une cellule électrochimique C compor-  
tant, une cathode (2), une anode (3) et un séparateur (1, 11,  
12, 13), imprégné d'un électrolyte, entre l'anode et la ca-  
thode, au moins une partie du séparateur (1) comportant un  
composant de stockage d'ions métalliques échangeables.



FR 3 059 837 - A1



**ACCUMULATEUR ELECTROCHIMIQUE METAL-ION, COMPRENANT UN  
SEPARATEUR REGENERATEUR DE CAPACITE, PROCEDES DE  
REALISATION DE SEPARATEUR ASSOCIES**

Domaine technique

5 La présente invention concerne le domaine des générateurs électrochimiques métal-ion, qui fonctionnent selon le principe d'insertion ou de désinsertion, ou autrement dit intercalation-désintercalation, d'ion métal dans au moins une électrode.

Elle concerne plus particulièrement un accumulateur électrochimique au lithium, de type Li-ion, comportant au moins une cellule électrochimique constituée d'une anode (électrode négative) et d'une cathode (électrode positive) de part et d'autre d'un séparateur imprégné d'électrolyte, la cellule étant enroulée sur elle-même autour d'un axe d'enroulement, deux collecteurs de courant dont un est relié à l'anode et l'autre à la cathode, et un boîtier agencé pour loger la cellule électrochimique enroulée avec étanchéité tout en étant traversée par une partie des collecteurs de courant formant les bornes de sortie, aussi appelés pôles.

L'invention vise à proposer une méthode et des moyens associés de régénération de la capacité des générateurs électrochimiques.

Par « régénération de capacité », on entend ici et dans le cadre de l'invention, la récupération de la capacité perdue d'un accumulateur dimensionnée initialement avec les matériaux des électrodes de la (des) cellule(s) qui le constitue(nt), c'est-à-dire du niveau de courant initial pouvant être extrait en une période de temps donnée.

Bien que décrite en référence à un accumulateur Lithium-ion, l'invention peut s'appliquer à tout accumulateur électrochimique métal-ion, c'est-à-dire également Sodium-ion, Magnésium-ion, Aluminium-ion...

25 Etat de la technique

Telle qu'illustrée schématiquement en figures 1 et 2, une batterie ou accumulateur lithium-ion A comporte usuellement au moins une cellule électrochimique constituée d'un séparateur imprégné d'un constituant électrolyte 1 entre une électrode positive ou cathode 2 et une électrode négative ou anode 3, un collecteur de courant 4 connecté à la cathode 2, un collecteur de courant 5 connecté à l'anode 3 et enfin, un emballage 6 agencé pour contenir la cellule électrochimique avec étanchéité tout en étant traversé par une partie des collecteurs de courant 4, 5, formant les bornes de sortie.

L'architecture des batteries lithium-ion conventionnelles est une architecture que l'on peut qualifier de monopolaire, car avec une seule cellule électrochimique comportant une anode, une cathode et un électrolyte. Plusieurs types de géométrie d'architecture monopolaire sont connus :

- 5                   - une géométrie cylindrique telle que divulguée dans la demande de brevet US 2006/0121348,
- une géométrie prismatique telle que divulguée dans les brevets US 7348098, US 7338733;
- une géométrie en empilement telle que divulguée dans les demandes de  
10 brevet US 2008/060189, US 2008/0057392, et brevet US 7335448.

Le constituant d'électrolyte peut être de forme solide, liquide ou gel.

Sous ces deux dernières formes, le constituant peut comprendre un séparateur, sous la forme d'un ou plusieurs films, en polymère ou en composite microporeux, imbibé d'électrolyte (s) organique (s) ou de type liquide ionique qui permet le déplacement des  
15 ions Lithium de la cathode à l'anode pour une charge et inversement pour une décharge, ce qui génère le courant.

Le séparateur 1 est un matériau passif qui n'intervient pas directement dans les processus de charge/décharge de l'accumulateur et qui est inerte aussi bien chimiquement qu'électrochimiquement. Les séparateurs actuellement commercialisés sont  
20 principalement des membranes microporeuses en polyoléfine, par exemple en polyéthylène (PE) ou en polypropylène(PP). Cependant, d'autres matériaux peuvent être utilisés pour constituer le séparateur. On peut citer le polyacrylonitrile (PAN), l'alcool polyvinylique (PVA), le polyimide, la cellulose, les fibres de verre, etc., ainsi que des mélanges de ceux-ci. Ils peuvent être constitués d'une ou plusieurs films ou couches. Leur  
25 épaisseur totale varie classiquement entre 12 et 30  $\mu\text{m}$ , en fonction des applications visées.

Un séparateur, particulièrement connu, est constitué d'un empilement tri-couches PP-PE-PP dans lequel la couche intermédiaire en PE joue un rôle de fusible thermique. Par conséquent, lorsque la température dépasse la température de fusion du PE (~135°C), ce polymère fond puis diffuse dans la porosité des deux couches de PP. Ceci  
30 entraîne un blocage complet et irréversible de la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  et empêche l'utilisation de l'accumulateur.

L'électrolyte est en général un mélange de solvants organiques, par exemple des carbonates dans lesquels est ajouté un sel de lithium typiquement  $\text{LiPF}_6$ .

L'électrode positive ou cathode 2 est constituée de matériaux d'insertion du cation Lithium qui sont en général composite, comme le phosphate de fer lithié  $\text{LiFePO}_4$ ,  
5 l'oxyde de cobalt lithié  $\text{LiCoO}_2$ , l'oxyde manganèse lithié, éventuellement substitué,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou un matériau à base de  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  avec  $x+y+z = 1$ , tel que  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ , ou un matériau à base de  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  avec  $x+y+z = 1$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , ou l'oxyde de nickel cobalt aluminium lithié.

L'électrode négative ou anode 3 est très souvent constituée de carbone,  
10 graphite ou en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (matériau titanate), éventuellement également à base de silicium ou à base de lithium, ou à base de métaux tels que l'étain, l'antimoine et de leurs alliages ou de composite formé à base de silicium.

L'anode 3 et la cathode 2 en matériau d'insertion au Lithium peuvent être déposées selon une technique usuelle sous la forme d'une couche active sur une feuille  
15 métallique constituant un collecteur de courant.

Le collecteur de courant 4 connecté à l'électrode positive est en général en aluminium.

Le collecteur de courant 5 connecté à l'électrode négative est en général en cuivre, en cuivre nickelé ou en aluminium.

20 Une batterie ou accumulateur lithium-ion peut comporter bien évidemment une pluralité de cellules électrochimiques qui sont empilées les unes sur les autres.

Traditionnellement, une batterie ou accumulateur Li-ion utilise un couple de matériaux à l'anode et à la cathode lui permettant de fonctionner à un niveau de tension élevé, typiquement autour de 3,6 Volt.

25 Selon le type d'application visée, on cherche à réaliser soit un accumulateur lithium-ion fin et flexible, soit un accumulateur rigide : l'emballage est alors soit souple, soit rigide et constitue dans ce dernier cas en quelque sorte un boîtier.

Les emballages souples sont usuellement fabriqués à partir d'un matériau composite multicouche constitué d'un empilement de couches d'aluminium recouvertes  
30 par un ou plusieurs film(s) en polymère laminés par collage.

La figure 3 illustre ce type d'emballage souple 6 qui est agencé pour contenir la cellule électrochimique C avec étanchéité tout en étant traversé par une partie 40, 50 de

deux lamelles 4, 5 formant les pôles et qui s'étendent dans le plan de la cellule électrochimique. Comme montré en figure 3, des renforts en polymère 60 à base de polyoléfine peuvent être prévus pour améliorer le scellage à chaud de l'emballage 6 autour des lamelles 4, 5. L'avantage principal des emballages souples est leur légèreté. Les  
5 accumulateurs Li-ion avec les plus grandes densités d'énergie comportent de ce fait un emballage souple.

Une batterie ou accumulateur Li-ion comporte un emballage rigide ou boîtier lorsque les applications visées sont contraignantes où l'on cherche une longue durée de vie, avec par exemple des pressions à supporter bien supérieures et un niveau d'étanchéité  
10 requis plus strict, typiquement inférieure à  $10^{-6}$  mbar.l/s d'hélium, ou dans des milieux à fortes contraintes comme le domaine aéronautique ou spatial. L'avantage principal des emballages rigides est ainsi leur étanchéité élevée et maintenue au cours du temps du fait que la fermeture des boîtiers est réalisée par soudure, en générale par soudure au laser.

Aussi, à ce jour un emballage rigide utilisé est constitué d'un boîtier  
15 métallique, de préférence en un métal léger et/ou peu coûteux, typiquement en acier inoxydable (inox 316L ou inox 304) ou en aluminium (Al 1050 ou Al 3003), ou encore en titane. En outre, l'aluminium est généralement préféré pour son coefficient de conductivité thermique élevé comme expliqué ci-après. Des boîtiers réalisés en acier recouvert d'un revêtement bimétal en cuivre/nickel ont déjà été envisagés dans la demande de brevet  
20 WO 2010/113502.

Des boîtiers en matière plastique rigide, en particulier intégralement en polymère ont également déjà été envisagés, en particulier dans la demande de brevet US 2010/316094. Bien que présentant une tenue mécanique importante, ces boîtiers n'ont que peu de chances d'être viable économiquement en raison du prix de leur matériau  
25 constitutif.

Des boîtiers en matériau mixte polymère/fibres ont été également envisagés.

L'avantage principal des emballages rigides est leur étanchéité élevée et maintenue au cours du temps du fait que la fermeture des boîtiers est réalisée par soudure, en générale par soudure au laser.

30 La géométrie de la plupart des boîtiers d'accumulateurs Li-ion est cylindrique, car la plupart des cellules électrochimiques des accumulateurs sont enroulées par bobinage selon une géométrie cylindrique autour d'un axe d'enroulement aussi dénommé

usuellement mandrin. Des formes prismatiques de boîtiers ont également déjà été réalisées avec enroulement autour d'un mandrin de forme prismatique.

Un des types de boîtier rigide de forme cylindrique, usuellement fabriqué pour un accumulateur Li-ion de forte capacité et à durée de vie supérieure à 10 ans, est illustré en figure 4.

Le boîtier 6 d'axe longitudinal X comporte une enveloppe latérale cylindrique 7, un fond 8 à une extrémité, un couvercle 9 à l'autre extrémité. Le couvercle 9 supporte les pôles ou bornes de sortie du courant 40, 50. Une des bornes de sortie (pôles), par exemple la borne positive 40 est soudée sur le couvercle 9 tandis que l'autre borne de sortie, par exemple la borne négative 50, passe à travers le couvercle 9 avec interposition d'un joint non représenté qui isole électriquement la borne négative 50 du couvercle. Le boîtier 6 est au potentiel de la borne positive 40.

On a représenté en figure 5 une vue en coupe longitudinale d'un tel boîtier 6 de géométrie axisymétrique autour de l'axe central 10 et logeant un faisceau électrochimique F de forme allongée et comportant une seule cellule électrochimique constituée d'une anode 3 et d'une cathode 2 de part et d'autre d'un séparateur 1 adapté pour être imprégné de l'électrolyte. La figure 5 montre le faisceau F obtenu de hauteur H et de diamètre D, usuellement par bobinage autour d'un axe d'enroulement central 10 à l'intérieur du boîtier cylindrique 6.

On a représenté schématiquement en figure 6, un accumulateur Li-ion d'architecture en empilement de cellules électrochimiques élémentaires comprenant chacune un séparateur imprégné d'un constituant électrolyte 1 intercalé entre une cathode 2 et une anode 3. Comme visible sur cette figure 6, les collecteurs de courant 4, 5 destinés à assurer la sortie du courant sont généralement agencés d'un même côté latéral de l'empilement. Cet empilement de forme prismatique est destiné à être logé dans une enveloppe latérale de forme parallélépipédique qui constitue une partie d'un boîtier rigide également de forme prismatique.

Quel que soit le type d'emballage souple ou rigide par boîtier envisagé à ce jour, la ou les cellules électrochimiques est (sont) de fait contenue(s) dans une enceinte complètement étanche vis-à-vis de l'extérieur.

Le fonctionnement d'un accumulateur ou batterie lithium-ion (Li-ion) repose sur le principe d'oxydo-réduction réversible des matériaux d'anode (électrode négative) et

cathode (électrode positive) qui les composent par une insertion/désinsertion d'ions lithium en leur sein. Cette propriété permet à la batterie de stocker de l'énergie sous forme électrochimique.

Par exemple, au cours d'une charge, il se produit une désinsertion des ions lithium de la cathode avec leur insertion dans les mêmes quantités dans l'anode, et vice-versa au cours de la décharge. La quantité d'ions lithium utilisée au cours de ces processus d'insertion est directement proportionnelle à la capacité de l'accumulateur ou batterie.

Dans le cas particulier d'un accumulateur Li-ion à anode en graphite, du fait de son potentiel en fin de charge très bas, au-dessous de 500mV vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , il est connu qu'une partie du lithium inséré à l'état échangeable est consommée au cours de la première charge de l'accumulateur, appelée « étape de formation ». Cela a pour effet d'entraîner la création d'un film de passivation (SEI, acronyme anglais pour « *Solid-Electrolyte-Interphase* »), et de consommer du lithium échangeable, c'est-à-dire apte à être inséré/désinséré. De ce fait, la capacité de l'accumulateur chute proportionnellement avec cette consommation de lithium.

On a représenté aux figures 7A et 7B, les courbes de potentiel des électrodes (cathode en haut et anode en bas) d'un accumulateur Li-ion en fonction de la capacité en lithium échangeable, respectivement à une capacité initiale correspondant à 100% de l'état de charge et à une capacité réduite correspondant à 100-x % de l'état de charge avec une perte de x% de charge à l'électrode négative générée par la consommation d'ions lithium échangeables.

Comme illustré en figure 7B comparativement à la figure 7A, les potentiels des matériaux actifs d'électrode ne sont plus capables d'atteindre les valeurs initiales des états de charge extrêmes de l'accumulateur (0 et 100%) par lithiation/délithiation en raison du manque d'ions lithium échangeables.

Autrement dit, du fait de la formation du film SEI, les électrodes ne sont utilisées que partiellement, comme schématisé en figure 7B par les courbes situées à gauche de l'axe des ordonnées qui représentent le potentiel non exploré par les électrodes au cours de l'utilisation de l'accumulateur. Ce mode de fonctionnement de l'accumulateur n'est donc pas optimal, puisqu'une partie fonctionnelle des matériaux ne prend pas part au stockage des ions. La capacité déployée par l'accumulateur ne représente plus que 100-X% de la capacité initiale en lithium échangeable.

Il est également connu que la formation de SEI peut se produire lentement au cours de l'utilisation de l'accumulateur. Ce phénomène se produit généralement sur l'anode à bas potentiel, lorsque l'accumulateur est complètement chargé. La figure 8B montre schématiquement la consommation de lithium échangeable, au cours d'une période de vieillissement de l'accumulateur chargé, due à la formation lente de SEI depuis la formation de SEI initiale de la figure 8A, qui correspond à la figure 7B.

Comme montré en figure 8C, la capacité restante et les potentiels des électrodes, sont à nouveau amoindris. La capacité de l'accumulateur est alors fonction de la part de lithium échangeable restant, à hauteur de  $100-X-Y\%$  de la quantité initiale.

De plus, ces pertes de capacité engendrées peuvent induire l'apparition d'autres phénomènes dégradants pour ces matériaux.

Dans le cas où les états de charges extrêmes ont des valeurs réduites de  $X+Y\%$  du fait du manque d'ions lithium échangeables, le système électronique de gestion de la batterie (BMS) n'arrête pas les applications de courant suffisamment tôt, ce qui induit des surtensions sur les matériaux d'insertion actifs, ce qui entraîne leur dégradation. On rappelle ici que le BMS (acronyme anglais de « *Battery Management System* ») a notamment pour fonction d'arrêter les applications de courant dès l'atteinte de valeurs de tension seuil, i.e. une différence de potentiels entre les deux matériaux d'insertion actifs.

Le BMS stoppe donc les applications de courant (charge, décharge) dès l'atteinte de tensions (différence des potentiels des deux matériaux actifs) seuils. Or, les potentiels des matériaux actifs, non mesurables par le BMS, n'atteignent plus les valeurs seuils des états de charge initiaux extrêmes de l'accumulateur (0 et 100%) en raison du manque d'ions lithium échangeables. Les applications de courant ne sont pas stoppées assez tôt dans les états de charge extrême, ce qui induit également des surtensions sur les matériaux actifs, entraînant leurs dégradations structurales et chimiques.

Certains documents de l'état de l'art ont déjà identifiés le problème de perte de capacité des accumulateurs Li-Ion par le manque d'ions lithium échangeables. Les solutions proposées permettent de réinjecter des ions lithium pour compenser ce manque.

Le brevet JP2012089471 propose d'insérer depuis l'extérieur d'un accumulateur Li-ion, à travers son emballage, un équipement, sous la forme d'une seringue, adaptée pour réinjecter des ions lithium  $\text{Li}^+$ . Plus précisément, la seringue comporte une chambre contenant un produit électrolyte lui-même en contact avec le tube

d'injection qui permet d'avoir une continuité ionique entre le produit et les matériaux actifs de batterie par remplissage d'électrolyte. Le tube d'injection est conducteur électronique afin de permettre un échange d'électrons entre un matériau actif d'accumulateur et le composé réducteur. Ce dernier a un potentiel d'oxydo-réduction  
5 faible pour engendrer spontanément une réaction avec l'un des matériaux actifs des deux électrodes de l'accumulateur. Ainsi, par la mise en contact entre le matériau d'insertion actif de l'une des électrodes et le produit, il est possible de réinsérer des ions lithium dans les matériaux actifs, par conduction ionique et électronique. Cette solution nécessite une conception d'accumulateurs qui intègre un organe de pénétration du tube d'injection au  
10 travers de l'emballage. La fragilité de l'accumulateur est donc plus importante, le risque de fuite est non négligeable.

Les demandes de brevet WO201224211, EP2595235 et JP2011076930, proposent quant à elles d'intégrer dans un accumulateur Li-ion, une troisième électrode, c'est-à-dire une électrode supplémentaire à l'anode et la cathode d'une cellule  
15 électrochimique. La troisième électrode ainsi intégrée est adaptée pour contenir des ions lithium qu'il est possible d'extraire pour les injecter dans les matériaux d'insertion actifs de l'accumulateur. Cette opération est effectuée électrochimiquement, par l'application d'un courant entre cette troisième électrode et l'une choisie parmi l'anode ou la cathode de l'accumulateur. Cette solution nécessite donc l'ajout d'une électrode supplémentaire, ce  
20 qui a comme inconvénient d'ajouter du volume et du poids à l'accumulateur. Il est aussi nécessaire d'ajouter une troisième borne de sortie à l'architecture des accumulateurs reliée électriquement à la troisième électrode, afin d'appliquer le courant entre cette troisième électrode et celle dans laquelle les ions lithium sont réinjectés pour régénérer la capacité initiale. Cette troisième borne de sortie doit être nécessairement réalisée en formant une  
25 traversée, c'est-à-dire avec l'élément conducteur électrique isolé de la paroi de l'emballage, qui soit étanche. Cette solution présente donc l'inconvénient majeur de complexifier l'architecture des accumulateurs Li-ion.

La demande de brevet FR3017248 propose l'utilisation de l'emballage comme stockage d'ions métalliques au sein de l'accumulateur pour la régénération de la capacité.  
30 Si cette solution peut être satisfaisante dans bon nombre de cas, elle présente deux inconvénients majeurs. Le premier concerne l'homogénéité de relarguage des ions au sein des matériaux électrochimiquement actifs. En effet, les ions provenant de l'emballage

pénètrent difficilement au cœur de l'accumulateur pendant la phase de régénération. Le second inconvénient concerne la tenue mécanique de l'emballage qui est fortement diminuée après la phase de relargage, ce qui peut entraîner une rupture plus facile lorsque l'accumulateur est dans un environnement contraignant.

5 Pour pallier ces inconvénients, la déposante a proposé dans la demande de brevet déposée en France le 2 décembre 2015 sous le n° 15 61746, de réaliser le stockage des ions métal dans le mandrin autour duquel la cellule électrochimique est enroulée lors de la fabrication de l'accumulateur. Cette solution de régénération de capacité a pour avantage primordial de ne pas complexifier l'architecture de l'accumulateur et de ne pas  
10 perturber la tenue mécanique de l'emballage de l'accumulateur.

Cependant, bien que globalement satisfaisante, des problèmes d'homogénéisation de relargage d'ions peuvent se produire dans certaines configurations d'accumulateur.

Il existe donc un besoin d'améliorer encore les solutions existantes de  
15 régénération de la capacité d'un accumulateur métal-ion, tel qu'un accumulateur Li-ion, lorsque cela est diagnostiqué comme nécessaire notamment pour augmenter, à sa valeur initiale, la quantité de ions métal échangeable, tout en homogénéisant au mieux le relargage des ions depuis la zone de stockage, afin d'éviter l'apparition de surtensions dues au manque d'ions échangeable, et d'augmenter sa durée de vie.

20 Le but de l'invention est de répondre au moins en partie à ce besoin.

#### Exposé de l'invention

Pour ce faire, l'invention a pour objet selon un premier de ses aspects, un accumulateur électrochimique métal-ion, tel qu'un accumulateur Li-ion, comportant au moins une cellule électrochimique C comportant, une cathode, une anode et un séparateur,  
25 imprégné d'un électrolyte, entre l'anode et la cathode, au moins une partie du séparateur comportant un composant de stockage d'ions métalliques.

Comme évoqué en préambule, la consommation d'ions métalliques dans une électrode (anode ou cathode) d'un accumulateur métal-ion génère un manque d'ions échangeables et provoque donc une perte de capacité et l'apparition de phénomènes de  
30 surtension entraînant un vieillissement des matériaux d'insertion de plus en plus évolutif au cours du temps.

La solution selon la présente invention permet de réinjecter des ions échangeables dans au moins un des matériaux actifs d'électrode depuis le séparateur, afin de régénérer la capacité perdue de l'accumulateur et d'éviter l'apparition de surtensions dégradantes des électrodes en fin de charge ou décharge.

5 La solution selon la présente invention met en œuvre un stockage des ions-lithium dans un composant existant de l'accumulateur, à savoir le séparateur intercalé entre anode et cathode lors de la fabrication de l'accumulateur.

Ainsi, la solution de régénération de capacité selon la présente invention a pour avantages de ne pas complexifier l'architecture de l'accumulateur, de réinjecter de  
10 façon homogène les ions dans le(s) matériau(x) actif(s) de ou des électrodes pour la régénération de la capacité de l'accumulateur et ce sans avoir à garantir une tenue mécanique accrue.

En outre, par rapport à la solution de zone de stockage par le boîtier comme décrit dans les demande de brevet FR3017248 et FR 15 61746 précitées, le fait de choisir  
15 le séparateur comme composant de régénération de la capacité, permet de répartir la surface de ce dernier sur toute la longueur des électrodes de l'accumulateur métal-ion. Cela permet avantageusement d'améliorer encore l'homogénéité de relargage des ions échangeables.

De plus, modifier la membrane séparatrice entre anode et cathode, pour lui  
20 conférer une fonction de stockage d'ions métal, n'affecte pas l'architecture bien éprouvée des accumulateurs métal-ion.

Ainsi, l'invention permet de s'affranchir de tout élément additionnel au système tout en conservant une architecture standard. Autrement dit, avec l'invention, un séparateur conserve avant tout la fonction usuelle d'isolation électrique totale des deux  
25 électrodes tout en assurant une conduction ionique entre elles, ce qui est nécessaire au fonctionnement de l'accumulateur. En outre, on confère une fonction additionnelle de stockage d'ions métalliques et donc de régénération de capacité.

Le séparateur étant réparti de façon homogène entre les deux électrodes, son utilisation comme source de relargage d'ions métalliques est bien adaptée à une  
30 régénération efficace de la capacité l'accumulateur.

De plus, la distance entre la source d'ions métallique et l'électrode ciblée est minimisée, ce qui permet une optimisation du temps de régénération et augmente encore son efficacité.

5 Le séparateur selon l'invention est en partie constitué d'un matériau de régénération permettant le stockage d'ions pour sa fonction de régénération. Le choix du matériau constituant le séparateur doit être également fait afin de lui garantir de conserver ces fonctions de conduction électronique et d'isolation électrique entre électrodes de l'accumulateur.

10 Ensuite, afin de permettre l'extraction des ions du matériau de régénération par l'imposition d'un courant pendant les phases de régénération, l'intégration du séparateur de régénération selon l'invention, doit être faite de sorte qu'on assure :

- une continuité électrique entre le matériau de régénération du séparateur et l'extérieur de l'accumulateur, par exemple au moyen d'une borne supplémentaire;
- aucun contact électrique direct entre le matériau de régénération du  
15 séparateur et les électrodes de l'accumulateur ;
- une conduction ionique entre le matériau de régénération du séparateur et les électrodes afin de permettre aux ions métalliques d'être réinjectés au sein de l'accumulateur dans une quantité d'ions qu'il est possible d'échanger. La conduction ionique doit aussi permettre l'échange réversible des ions métalliques lors des processus  
20 de charge / décharge classiques de l'accumulateur.

On prévoit selon l'invention d'intégrer une quantité d'ions métalliques apte à compenser le manque d'ions échangeables directement dans le séparateur avant l'assemblage final de l'accumulateur.

25 L'évaluation du manque d'ions échangeables et la modification du séparateur avec au moins une zone de stockage d'ions prévues selon l'invention permettent alors soit au BMS, soit à un opérateur de maintenance de l'accumulateur d'effectuer une délithiation du séparateur par l'application d'un courant électrique entre la cathode ou l'anode de l'accumulateur et le séparateur. Les ions extraits de leur zone de stockage dans le séparateur sont alors insérés dans le matériau d'insertion actif de l'accumulateur, ce qui  
30 permet de récupérer des ions échangeables. La capacité de l'accumulateur s'en trouve directement régénérée.

L'application du courant est de préférence réalisée avec régulation au moyen d'un dispositif électronique.

Le BMS ou l'opérateur pourront mettre en œuvre la procédure décrite dans la demande de brevet déposée par la déposante, le 3 novembre 2016 sous le n° FR16 60615 et intitulée « *Procédé d'évaluation de la quantité d'ions perdue dans un accumulateur électrochimique métal-ion, afin de régénérer sa capacité, procédé de régénération associé* ».

Selon un mode de réalisation avantageux, le séparateur comprend un empilement des éléments suivants :

- 10 - deux membranes en un matériau isolant électrique et conducteur ionique, l'une des membranes étant en contact direct avec l'anode, l'autre des membranes étant en contact direct avec la cathode;
- une structure électriquement conductrice;
- au moins un composant de stockage d'ions métallique intégré à ou en contact
- 15 direct avec la structure, la structure et le au moins un composant de stockage étant intercalé entre les deux membranes.

Selon une variante, la structure électriquement conductrice et le composant de stockage peuvent former un seul composant.

Alternativement, la structure électriquement conductrice est distincte du

20 composant de stockage.

La structure électriquement conductrice peut être avantageusement une structure ouverte intégrant le composant de stockage.

Selon une variante avantageuse, la structure électriquement conductrice est recouverte sur au moins une, de préférence sur chacune, de ses faces principales d'une

25 couche de stockage en matériau adapté pour insérer ou libérer des ions métalliques échangeables.

De préférence, la structure est choisie parmi une grille métallique, un film poreux ou feutre en composé organique ou en polymère conducteur électrique, une couche percolant électriquement de particules conductrices.

30 Avantageusement :

- le matériau métallique de la grille peut être choisi parmi le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le lithium (Li), l'aluminium (Al) ;

- le polymère conducteur peut être choisi parmi le polypyrrole, le polyaniline ou le polythiothène ;

- la couche percolante peut comporter des particules en carbone, en aluminium, en nickel en cuivre ou en silicium, de préférence de taille nanométrique.

5 Le composant peut être un matériau organique contenant au moins un groupement de complexation d'ions échangeables.

De préférence, l'épaisseur totale du séparateur est inférieure 100  $\mu\text{m}$ , de préférence encore comprise entre 10 et 30  $\mu\text{m}$ .

10 L'accumulateur peut comprendre une seule cellule enroulée sur elle-même par bobinage ou un empilement d'une pluralité de cellules, un séparateur comprenant un composant de stockage étant intercalé entre une anode d'une cellule et une cathode d'une cellule adjacente.

L'accumulateur selon l'invention peut être un accumulateur Lithium-ion, Sodium-ion, Magnésium-ion, ou Aluminium-ion.

15 Avantagement, le matériau du composant de stockage est choisi parmi le silicium, un lithium métallique ou un matériau d'insertion du lithium, de préférence un oxyde de titane lithié ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), du graphite, un oxyde mixte de métaux de transition, par exemple de formule  $\text{LiAl}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  avec  $w+x+y+z=1$ , un phosphate de fer lithié ( $\text{LiFePO}_4$ ), un oxyde mixte de cobalt-nickel-manganèse ( $\text{LiNiMnCo}$  ou NMC) ou encore  
20 un matériau organique contenant au moins un groupement de complexation d'ions lithium échangeables comprenant des quinones, ou des carboxylates.

Selon un mode de réalisation avantageux, pour un accumulateur Li-ion, le séparateur est une grille en lithium ou en un alliage silicium-lithium ( $\text{Li}_x\text{Si}$ ), un alliage aluminium-lithium ( $\text{Li}_x\text{Al}$ ), un alliage bismuth-lithium ( $\text{Li}_x\text{Bi}$ ), ou encore en un composé  
25 organique ou polymère dont la structure chimique est fonctionnalisée par des groupements contenant du lithium échangeable, de préférence un groupement 2,5-diénoilate-1,4-benzènedicarboxylate de lithium.

L'invention a également pour objet selon un autre de ses aspects, un procédé de réalisation d'un séparateur d'un accumulateur électrochimique métal-ion (M-ion),  
30 comportant les étapes suivantes :

a/ réalisation d'un séparateur décrit précédemment;

b/ immersion du séparateur dans un bain électrolytique comprenant un sel du métal M concerné;

c/ imposition d'un courant entre le séparateur et une électrode métallique en métal M concerné de sorte à provoquer l'oxydation de cette dernière et l'introduction des ions métalliques du métal M concerné au sein de la membrane.

L'invention a également pour objet selon un autre de ses aspects, un procédé de réalisation d'un séparateur d'un accumulateur électrochimique métal-ion (M-ion), comportant les étapes suivantes :

a'/ réalisation d'un feutre par filage électrostatique à partir d'un ou plusieurs polymères sous une forme liquide, de préférence choisi parmi le polyacrylonitrile (PAN), l'alcool polyvynilique (PVA), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyfluorure de vinylidène (PVdF), le polyvinylidène fluoride-co-hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyvinyl phenol (PVP), l'acide polylactique (PLA), ou un mélange de ces polymères ;

b'/ application de conditions pour rendre le feutre conducteur électronique ;  
c'/ insertion du métal M concerné au sein du feutre.

De préférenc, l'étape b'/ est réalisée soit par un traitement de pyrolyse du feutre obtenu selon l'étape a'/, soit par dispersion d'un ou plusieurs matériaux conducteurs électroniques dans le ou les polymères sous la forme liquide.

De préférence encore, l'étape c'/ est réalisée soit par dispersion de particules inorganiques de relargage d'ions métalliques dans le ou les polymères sous la forme liquide, soit par choix d'un polymère de relargage d'ions métallique en tant que polymère adapté pour subir un filage électrostatique selon l'étape a/, soit par mélange d'un polymère de relargage sous forme liquide avec un ou plusieurs polymères adapté pour subir un filage électrostatique selon l'étape a/.

L'invention a également pour objet selon un autre de ses aspects, un procédé de réalisation d'un séparateur d'un accumulateur électrochimique métal-ion (M-ion), comportant les étapes suivantes :

a''/ extrusion d'un film à partir d'un ou plusieurs polymères sous forme de poudre(s), de préférence choisi parmi le polyacrylonitrile (PAN), l'alcool polyvynilique (PVA), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyfluorure de vinylidène (PVdF), le polyvinylidène fluoride-co-hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP), le polyméthacrylate de

méthyle (PMMA), le polyvinyle phénol (PVP), l'acide polylactique (PLA), ou un mélange de ces polymères;

b''/ étirement du film extrudé selon l'étape a/ selon une ou deux directions de sorte à le rendre poreux et ainsi le rendre conducteur ionique;

5 c''/ dépôt d'une couche du métal M concerné sur le film extrudé conducteur électronique.

Dans les modes de réalisation avantageux d'un accumulateur Li-ion, les définitions suivantes s'appliquent.

10 Par « anode ou cathode en matériau d'insertion au Lithium », on entend une électrode comportant au moins un matériau d'insertion au lithium et éventuellement, au moins un liant en polymère. Eventuellement, l'électrode peut comprendre en plus un conducteur électronique, par exemple des fibres de carbone ou du noir de carbone.

15 Par « matériau d'insertion au lithium », en particulier pour l'électrode positive, on entend un matériau choisi parmi les oxydes lithiés comprenant du manganèse de structure spinelle, les oxydes lithiés de structure lamellaire et les mélanges de ceux-ci, les oxydes lithiés à charpentes polyanioniques de formule  $\text{LiM}_y(\text{XO}_z)_n$  avec M représentant un élément choisi parmi Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B et Mo, X représentant un élément choisi parmi P, Si, Ge, S et As, y, z et n étant des nombres positifs.

20 Par « matériau d'insertion au lithium », en particulier pour l'électrode négative, on entend également un matériau choisi parmi: oxyde de titane lithié ou non, par exemple  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ou  $\text{TiO}_2$ . Plus particulièrement, le matériau d'électrode négative peut être choisi parmi les matériaux carbonés, les oxydes de titane non lithiés et leurs dérivés et les oxydes de titane lithiés tels que  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et leurs dérivés et un mélange de ceux-ci.

25 Par « dérivé lithié », on entend des composés de formule  $\text{Li}_{(4-x_1)}\text{M}_{x_1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_{(5-y_1)}\text{N}_{y_1}\text{O}_{12}$ , où  $x_1$  et  $y_1$  sont respectivement compris entre 0 et 0,2 et M et N sont respectivement des éléments chimiques choisis parmi Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si et Mo.

30 Par « dérivé non lithié », on entend ici  $\text{Ti}_{(5-y_1)}\text{N}_{y_1}\text{O}_{12}$ , avec  $y_1$  compris entre 0 et 0,2 et N est un élément chimique choisi parmi Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si et Mo.

Selon une variante de réalisation, toutes les anodes sont en graphite et les cathodes en  $\text{LiFePO}_4$ .

L'électrolyte selon l'invention, peut être un liquide formé par un mélange de carbonate et au moins un sel de lithium. Par « sel de Lithium », on entend de préférence,  
5 un sel choisi parmi  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$  et  $\text{LiAsF}_6$ .

Alternativement, l'électrolyte peut comprendre un ou plusieurs liquide ionique, à base d'ions lithium, à savoir un sel constitué de cations lithium, complexés avec des anions inorganiques ou organiques, qui a pour propriété d'être à l'état liquide à température ambiante. Un liquide ionique, selon la nature de l'anion, peut être hydrophile  
10 ou hydrophobe. A titre d'exemples de liquides ioniques, on peut citer des liquides ioniques à base d'anions hydrophobes comme le trifluorométhanesulfonate ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), bis(trifluorométhanesulfonate imide  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  et tris(trifluorométhanesulfonate) méthide  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]$ .

#### Description détaillée

15 D'autres avantages et caractéristiques ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée, faite à titre illustratif en référence aux figures suivantes parmi lesquelles:

- la figure 1 est une vue schématique en perspective éclatée montrant les différents éléments d'un accumulateur lithium-ion,
- 20 - la figure 2 est une vue de face montrant un accumulateur lithium-ion avec son emballage souple selon l'état de l'art,
- la figure 3 est une vue en perspective et par transparence d'un accumulateur lithium-ion avec son emballage souple selon l'état de l'art ;
- la figure 4 est une vue en perspective d'un accumulateur lithium-ion  
25 cylindrique selon l'état de l'art avec son emballage rigide constitué d'un boîtier ;
- la figure 5 est une vue en coupe longitudinale d'un accumulateur lithium-ion selon l'état de l'art, montrant le faisceau électrochimique constitué d'une seule cellule électrochimique enroulée sur elle-même par bobinage selon une géométrie cylindrique à l'intérieur du boîtier;
- 30 - la figure 6 est une vue en perspective d'un accumulateur lithium-ion prismatique à empilement d'électrodes selon l'état de l'art;

- les figures 7A et 7B illustrent les courbes de potentiel des électrodes (cathode en haut et anode en bas) d'un accumulateur Li-ion en fonction de la capacité de lithium échangeable, respectivement au cours de la première charge à une capacité initiale correspondant à 100% de l'état de charge et après cette première charge, à une capacité réduite correspondant à 100-x % de l'état de charge avec une perte de x% de charge à l'électrode négative générée par le manque d'ions lithium échangeables consommés lors de la première charge dite étape de formation;

- les figures 8A à 8C illustrent les courbes de potentiel des électrodes (cathode en haut et anode en bas) d'un accumulateur Li-ion en fonction de la capacité de lithium échangeable;

- la figure 9 est une vue schématique en perspective éclatée montrant les différents éléments d'un accumulateur lithium-ion dont le séparateur selon l'invention;

- la figure 10 est une vue en perspective d'un exemple de réalisation d'un composant de stockage d'ions métallique, qui fait partie d'un séparateur selon l'invention ;

- la figure 11 est la structure chimique d'un composé organique comportant deux fonctions énolates du lithium qui peut être stockée en vue d'être échangé afin de régénérer la capacité d'un accumulateur Li-ion;

- la figure 12 est une vue schématique d'un appareil de filage électrostatique pour la réalisation d'un séparateur selon l'invention.

Par souci de clarté, les mêmes références désignant les mêmes éléments d'un accumulateur Li-ion selon l'état de l'art et selon l'invention sont utilisées pour toutes les figures 1 à 12.

On précise que les différents éléments selon l'invention sont représentés uniquement par souci de clarté et qu'ils ne sont pas à l'échelle.

Les figures 1 à 8C ont déjà été commentées en détail en préambule. Elles ne sont donc pas décrites ci-après.

Un accumulateur selon l'invention est représenté en figure 9. Il comporte au moins une cellule électrochimique C constituée d'un séparateur 1 imprégné d'un constituant électrolyte entre une cathode 2 et une anode 3, un collecteur de courant 4 connecté à la cathode 2, un collecteur de courant 5 connecté à l'anode 3.

La cellule C peut être unique et enroulée par bobinage autour d'un axe d'enroulement, ou mandrin 10 comme montré en figure 5. Un boîtier, comme celui

représenté en figures 4 et 5 loge alors la cellule enroulée. Ce boîtier comporte une enveloppe latérale cylindrique 7, un fond 8 à une extrémité, un couvercle 9 à l'autre extrémité. Le couvercle 9 supporte les pôles ou bornes de sortie du courant. Chacune des bornes de sortie (pôles), 4, 5 passent à travers le couvercle 9 avec interposition d'un joint  
5 non représenté qui isole électriquement la borne positive respectivement négative du couvercle 9. Autrement dit, les deux bornes sont isolées électriquement du boîtier 6.

L'accumulateur peut également comporter un empilement de cellules électrochimiques élémentaires comprenant chacune un séparateur imprégné d'un constituant électrolyte 1 intercalé entre une cathode 2 et une anode 3. L'accumulateur peut  
10 être réalisé comme illustré en figure 6. Les collecteurs de courant 4, 5 destinés à assurer la sortie du courant sont généralement agencés d'un même côté latéral de l'empilement. Cet empilement de forme prismatique est destiné à être logé dans une enveloppe latérale de forme parallélépipédique qui constitue une partie d'un boîtier rigide également de forme prismatique.

15 Selon l'invention, au moins une partie du séparateur 1 constitue un composant de stockage d'ions lithium 12, 13, qui va permettre la régénération de l'accumulateur Li-ion. Le composant est désigné par la suite composant de régénération.

Plus précisément, dans le mode de la figure 9, le séparateur 1 comprend un empilement de deux membranes de séparation 11 en matériau conducteur ionique et  
20 isolant électrique et agencées de part et d'autre d'un composant de régénération 12, 13.

Les membranes de séparation 11 peuvent être réalisées comme usuellement à partir d'une membrane poreuse en polyoléfine, par exemple en polyéthylène (PE) ou en polypropylène(PP), ou constituée d'un empilement tri-couches PP-PE-PP.

25 Dans le mode illustré de la figure 9, le composant de régénération comprend une structure électriquement sous la forme d'une grille métallique 12 qui est en contact direct avec un composé de régénération 13 en tant que tel.

Une fois l'électrolyte ajouté au sein de l'accumulateur, la grille 12 du composant de régénération, est en contact ionique avec les matériaux actifs d'insertion du lithium des électrodes 2, 3, tout en maintenant intègre la conduction ionique entre ces  
30 mêmes matériaux 2, 3 et dans l'ensemble de l'accumulateur.

La grille métallique 12 peut être en nickel, cuivre, lithium, aluminium.

Le composé de régénération 13 en contact direct avec la grille 12 doit permettre une insertion et une désinsertion électrochimique de lithium réversible ou irréversible dans le cas de l'extraction du lithium. Ainsi, le composé 13 peut être en LFP, LTO, NMC, graphite, silicium, en matériaux organiques contenant au moins un  
5 groupement de complexation d'ions échangeables comprenant notamment des quinones, ou des carboxylates.

Un composant de régénération en silicium a des propriétés intéressantes telles que sa forte capacité, sa conduction électrique (une fois lithié ou dopé). Cependant, il n'est pas possible de le manipuler sous sa forme lithiée, il est donc nécessaire de le mettre en  
10 forme avant sa lithiation.

Le composé de régénération 13 peut constituer avec la grille 12 un seul et même composant. Ainsi, on peut utiliser une grille 12, 13 de lithium ou d'un alliage métal-lithium, tel qu'un alliage silicium-lithium ( $\text{Li}_x\text{Si}$ ), aluminium-lithium ( $\text{Li}_x\text{Al}$ ), bismuth-lithium ( $\text{Li}_x\text{Bi}$ ).

Dans tous ces développements, il est important de veiller à ce que la structure ne perturbe pas la conduction ionique entre les matériaux actifs de l'accumulateur métal-ion. Typiquement, on veille à ce que la taille des pores et la porosité soient suffisantes. Il est aussi important de conserver une épaisseur totale compatible avec de bonnes performances, c'est-à-dire inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . Préférentiellement, l'épaisseur devra être  
15 inférieure à 50  $\mu\text{m}$  et idéalement comprise entre 10 et 30  $\mu\text{m}$ .

On a réalisé un exemple d'un accumulateur Li-ion selon l'invention à partir d'une géométrie cylindrique d'une cellule bobinée, de format standard 26650, c'est-à-dire avec un diamètre de 26 mm et une hauteur de 65 mm, et d'une capacité initiale d'environ 2,0 Ah.

25 Les matériaux d'électrodes sont du graphite pour l'anode 3 et en lithium phosphate de fer ( $\text{LiFePO}_4$ ) pour la cathode 2.

La largeur des électrodes est de 5,5cm, pour une longueur de 90cm. La surface des électrodes est donc de 495cm<sup>2</sup>. Bien que le séparateur 1 soit en excès géométrique par rapport aux deux électrodes 2, 3, sa surface utile, pour sa fonction de régénération, est  
30 celle qu'il a en commun avec les électrodes, soit égale à 495cm<sup>2</sup>.

Avant la fabrication de l'accumulateur, il est nécessaire d'insérer dans le séparateur 1, 13, la quantité adéquate des ions lithium. Cette dernière correspond à la

quantité de capacité que l'on décide de régénérer, à condition de respecter une limite de lithiation du matériau de régénération.

En connaissant la capacité initiale, on peut calculer la quantité d'ions lithium échangeables contenu dans l'accumulateur par le calcul suivant:

$$5 \quad C * 3600 * M_{Li} / F.$$

Avec les valeurs respectives suivantes :

$M_{Li} = 6,94\text{g/mol}$  (masse molaire du lithium),

$F = 96500\text{C/mol}$  ou  $\text{A.S/mol}$  (nombre de Faraday),

et  $C = 2,0\text{Ah}$ .

10 L'accumulateur contient une quantité d'ions lithium échangeables égale à 0,518 g.

Le composant de régénération 12, 13 mis en œuvre est illustré en figure 10. Il est constitué d'une grille d'acier 12 recouverte d'une couche de lithium métallique 13. Cette couche de lithium 13 est déposée initialement lors de la conception du séparateur 1, 15 i.e. avant son intégration dans l'accumulateur.

La grille d'acier 12 présente une épaisseur  $H1$ , avec une largeur de paroi de maille  $L$  et un espace  $P$  entre parois, définissant l'ouverture d'une maille. A titre d'exemple illustratif,  $H1$  est égale à  $4\mu\text{m}$ ,  $L$  est égale à  $12,4\mu\text{m}$  et  $P$  vaut  $200\mu\text{m}$ . Avec ces valeurs, la grille 12 offre un espace ouvert important, de l'ordre de 88%, ce qui va 20 permettre ne pas limiter la conduction ionique entre les électrodes 2, 3 de l'accumulateur.

Comme indiqué, la grille d'acier 12 est en recouvrement total de la surface des électrodes 2, 3, soit  $495\text{cm}^2$  dans l'exemple. La surface pleine des parois de la grille est alors de  $59,4\text{cm}^2$ .

25 Avec cette valeur, pour atteindre les 0,052g de lithium nécessaire à la régénération de 10% de capacité de l'accumulateur, il est nécessaire de réaliser le dépôt d'une couche 13 de  $0,00088\text{g/cm}^2$  de lithium métallique sur la surface pleine de la grille 12. Cela revient donc à faire un dépôt d'une épaisseur  $H2$  de  $16,2\mu\text{m}$ , en prenant comme hypothèse de densité du lithium  $d_{Li}$  égale à  $0,534\text{g/cm}^3$ .

30 Avantageusement, chaque face principale de la grille 12 est revêtue d'une couche 13 de lithium. Cela permet d'obtenir une meilleure tenue mécanique et surtout un relargage d'ions  $\text{Li}^+$  facilité, quelle que soit l'électrode (positive ou négative) à régénérer.

L'épaisseur de chaque membrane séparatrice 11 entre lesquelles la grille 12 revêtue de la couche 13 de lithium, est avantageusement la plus faible possible, de préférence de l'ordre de 12  $\mu\text{m}$ , afin de minimiser l'épaisseur totale du séparateur 1. Avec les dimensions indiquées, au final, l'épaisseur totale du séparateur 1, 11, 12, 13 selon  
5 l'invention peut être inférieure à 45  $\mu\text{m}$ . Afin d'obtenir une meilleure tenue mécanique, on peut réaliser un colaminage des différentes strates de l'empilement du séparateur 1, à savoir membrane 11/grille 12 revêtue de couche(s) 13 de lithium/membrane 11. Ce colaminage est réalisé avant toute intégration du séparateur 1 dans l'accumulateur Li-ion.

En lieu et place d'une ou de deux couches de lithium métallique, on peut  
10 réaliser un composé organique de régénération 13 qui est déposé à la surface de la grille métallique 12. On a illustré en figure 11, une formule chimique avantageuse d'un tel composé organique comprenant deux fonctions énolates, du lithium à extraire. La formule chimique de ce composé est  $\text{C}_8\text{H}_2\text{Li}_4\text{O}_6$  et sa masse moléculaire est de l'ordre de 221,86  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

15 Dans l'exemple indiqué, pour une quantité de lithium échangeable de 0,0518g, on peut déterminer 0,0075 moles de lithium, soit 0,0037 moles de matériau du composé organique 13 nécessaire, compte tenu du fait que deux ions  $\text{Li}^+$  sont extractibles du composé  $\text{C}_8\text{H}_2\text{Li}_4\text{O}_6$ . A partir de la masse molaire de ce dernier, une quantité de 0,8312 g de ce matériau organique doit être déposée sur la surface pleine de la grille 12 de 59,4 $\text{cm}^2$ ,  
20 ce qui correspond à un grammage de 13,9  $\text{mg}/\text{cm}^2$ .

Une fois le séparateur 1 selon l'invention réalisé, l'accumulateur Li-ion est assemblé selon les mêmes techniques actuellement employées.

La première étape consiste en l'obtention du faisceau électrochimique.

Pour un accumulateur obtenu par bobinage d'une seule cellule, cette première  
25 étape consiste en l'enroulement des deux électrodes 2,3 avec le séparateur 1 entre elles. Le faisceau enroulé peut être tassé à ses extrémités afin d'obtenir des socles de soudage à des collecteurs de courant destinés chacun à être relié à une borne de sortie 4, 5 de l'accumulateur.

Pour une architecture d'accumulateur à empilement d'une pluralité de cellules,  
30 une feuille de séparateur 1 selon l'invention est intercalée entre chaque alternance d'électrodes 2, 3 de polarités inverses.

Ensuite le faisceau électrochimique obtenu, est logé dans son emballage souple ou rigide sous la forme d'un boîtier 6.

Puis, afin d'obtenir des connexions étanches pour les deux bornes de sortie 4, 5 l'accumulateur ainsi que la borne de connexion au composant de régénération 13, en fonction du type d'emballage souhaité, souple ou rigide, on met en œuvre les techniques respectivement de thermoscellage des constituants de l'emballage en matériau plastique ou du sertissage du couvercle métallique sur le reste du boîtier.

Avant de réaliser l'étanchéité finale de l'accumulateur, celui-ci est rempli d'électrolyte, ce qui permet d'aboutir à un accumulateur électrochimiquement fonctionnel.

Lorsqu'on souhaite réaliser la régénération de capacité de l'accumulateur obtenu, on vient appliquer un courant entre une électrode reliée au composant de régénération 13 et une des électrodes.

Le courant appliqué lors de cette phase doit induire l'oxydation du composant de régénération 13 pour provoquer l'extraction des ions lithium de celui-ci et leur insertion dans l'une des électrodes de l'accumulateur.

La capacité initiale de l'accumulateur est alors régénérée.

Dans un exemple selon l'invention, il est possible de régénérer une quantité définie de la capacité de l'accumulateur Li-ion par l'insertion d'ions  $\text{Li}^+$  dans la cathode 2. L'insertion d'ions  $\text{Li}^+$  peut aussi se faire dans l'anode 3.

Ainsi, après avoir calculé la quantité de capacité à régénérer, on connecte alors électriquement le composant 12, 13 du séparateur 1 selon l'invention et la cathode 2 à un dispositif électronique non représenté adapté pour réguler le courant. En effet, comme le potentiel d'oxydo-réduction de l'électrode positive de lithium phosphate de fer (supérieur à environ 2V *vs*  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) est supérieur à celui de l'aluminium lithié (supérieur à environ 0,360V *vs*  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), et que l'architecture permet un échange ionique entre ces deux composants, un courant négatif va s'établir aboutissant au phénomène voulu de réinjection de lithium échangeable.

Le dispositif électronique permet la régulation d'un courant entre le séparateur 1 et la cathode 2.

Avantageusement, ce dispositif peut aussi intégrer le courant en fonction du temps, afin de calculer la capacité de régénération.

Ce dispositif peut être intégré au BMS, ou piloté par un opérateur extérieur désireux d'effectuer la régénération de l'accumulateur.

Le courant limité est calculé par rapport à la surface du composant de régénération 13 du séparateur. Afin de ne pas appliquer de densité de courant trop importante, on limite à  $2\text{mA}/\text{cm}^2$  de surface du composant de régénération.

Dès l'atteinte de la quantité de lithium à insérer obtenue,  $0,0518\text{g}$  de lithium dans l'exemple précédent, un cycle de charge/décharge de l'accumulateur peut être réalisé afin de vérifier que la régénération est effective.

Pour réaliser le composant de régénération 13 en contact direct avec ou intégré à la structure électriquement conductrice 12 du séparateur 1 selon l'invention, plusieurs modes de réalisation distincts peuvent être envisagés.

Dans un mode, certains des composants de régénération 13 nécessitent une étape de remplissage des sites de stockages d'ions échangeables. En effet, les matériaux tels que le graphite, le silicium, le bismuth, l'aluminium, ne sont pas commercialement disponibles, voire même difficilement manipulables, lorsqu'ils contiennent du lithium.

Il est donc nécessaire de concevoir le séparateur de régénération 1 avec une première phase d'obtention d'une membrane poreuse 11, en matériau conducteur ionique et isolant électrique, comme usuellement. Cette membrane 11 peut être de préférence en polyoléfine (polyéthylène (PE) ou polypropylène (PP)) ou un empilement tri-couches PP-PE-PP.

Puis une étape d'ajout électrochimique qui permettra l'insertion du lithium dans le matériau de la membrane poreuse est nécessaire. Pour ce faire, on immerge la membrane poreuse 11 dans un bain électrolytique au sel de lithium, tel que  $\text{LiPF}_6$ , LITFSI,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ , LiBOB, typiquement dans une concentration d'environ  $1\text{mol}/\text{l}$ .

Ensuite, une imposition de courant entre le séparateur 1 et une électrode de lithium métal conduit à l'oxydation de cette dernière puis l'insertion de lithium dans ladite membrane. Le courant est de préférence imposé avec une densité de courant surfacique limitée à environ maximum  $2\text{mA}/\text{cm}^2$  par rapport à la surface de la membrane poreuse, cette valeur étant ajustable en fonction respectivement de la forte ou faible résistance du séparateur de régénération.

En lieu et place d'une grille métallique, on peut aussi réaliser un composant à structure très ouverte, de type feutre, par une technique dite de filage électrostatique, connue également sous le terme anglo-saxon « électrospinning ».

5 Cette technique d'électrospinning est un procédé de mise en œuvre des polymères permettant l'élaboration de membranes non-tissées nanofibreuses, typiquement de diamètre de fibres de l'ordre de 50 nm à 1  $\mu\text{m}$ , à partir de solutions de polymères ou de polymères à l'état fondu.

Un équipement mettant en œuvre cette technique d'électrospinning pour la réalisation d'un feutre de régénération 1 selon l'invention est montré en figure 12.

10 Une seringue, de préférence en verre, 14 est remplie d'un ou plusieurs polymères P sous une forme liquide, i.e. à l'état fondu, dissous dans un solvant ou un mélange de solvants. La seringue 14 comprend une pointe d'extraction du liquide 16, de type à capillaire. De préférence, le polymère est choisi parmi le polyacrylonitrile (PAN), l'alcool polyvynilique (PVA), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyfluorure de  
15 vinylidène (PVdF), le polyvinylidène fluoride-co-hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyvinyle phénol (PVP), l'acide polylactique (PLA), ou un mélange de ces polymères.

Un champ électrique délivré par une source haute tension 15 est alors appliqué entre le fluide polymère P, à charge opposée, qui remplit la seringue 15 à pointe capillaire  
20 et un écran de collecte métallique 17 relié à la masse. Combiné à une poussée du piston de la seringue 15, ce champ électrique induit l'écoulement d'un jet de polymère 18 sur l'écran 17 à mesure que le solvant s'évapore. Les fibres éjectées sont alors recueillies sur l'écran 17. Il se forme ainsi un enchevêtrement de nano fibres sous la forme d'un feutre.

25 Le ou les polymères du feutre 1 lui assurent une certaine tenue mécanique qui permet de le décoller de l'écran 17 et de le manipuler.

Deux variantes peuvent être envisagées pour rendre le feutre conducteur électronique.

30 La première consiste à faire subir au feutre 1 obtenu un traitement thermique de pyrolyse sous gaz inerte feutre. Après ce traitement, la tenue mécanique peut être affectée.

Dans le cas où le feutre est trop fragile pour être manipulé, en particulier après ce traitement thermique, il est possible de le déposer directement sur un support ayant les

propriétés recherchées de tenue mécanique, conductivité ionique et isolation électronique). Par exemple, on peut le déposer directement sur une membrane poreuse de séparation classique.

La conductivité électronique peut aussi être obtenue en dispersant des matériaux conducteurs électroniques, comme le carbone, dans le fluide polymère. On veille à ce que la quantité de matériaux conducteurs électroniques soit suffisamment élevée pour atteindre le seuil de percolation électronique, rendant le feutre conducteur électronique.

Une fois le feutre rendu conducteur électronique, il est possible d'insérer en son sein du lithium métallique.

La source de lithium métallique peut également être incluse en amont, i.e. avant la réalisation de la technique d'électrospinning.

Une première voie peut alors consister à disperser des particules inorganiques de relargage d'ions métalliques, sous leur forme lithiée ou non, dans le fluide polymère P qui remplit la seringue 14, avec ou sans ajout de conducteur électronique.

Une autre voie peut consister à ajouter un polymère de relargage, lithié ou non lithié, dans le fluide polymère P de remplissage de la seringue 14. Si le polymère de relargage est filmogène et conducteur électronique, on peut même envisager de l'utiliser en tant que polymère unique dans le fluide polymère.

Par exemple, les polymères conducteurs fonctionnalisés qu'on peut envisager peuvent avoir comme formule générale :

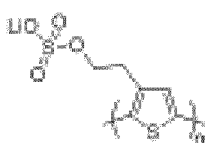


○ Polymère conducteur (polypyrrole, polythiophène, polyaniline...)

$$Q_{th,av} \leq 160 \text{ mAh/g}$$

$$X = \text{Li, Na, Cs, Mg...}$$

Des polymères conducteurs à base de thiophène, de formules suivantes peuvent également convenir:

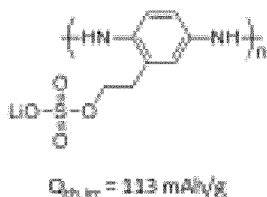


$$Q_{th,av} = 125 \text{ mAh/g}$$



$$Q_{th,av} = 156 \text{ mAh/g}$$

Des conducteurs à base d'aniline de formule suivante peuvent aussi convenir:



Le feutre finalement obtenu constitue une structure unique 12, 13 agencée par la suite entre deux membranes de séparation poreuses 11 connues, afin de constituer le séparateur 1 selon l'invention.

Comparativement à une grille métallique, le feutre obtenu a l'avantage de pouvoir être plus fin, plus facilement intégrable et d'avoir une surface spécifique plus élevée. De plus, le masquage des électrodes est limité puisque les fils du feutre ont un diamètre beaucoup plus faible que les parois d'une grille, ce qui entraîne un fonctionnement plus homogène de l'accumulateur lors de ses cycles de charge/décharge et/ou lors du processus de régénération (partielle ou totale).

D'autre part, en fonction du matériau utilisé, le feutre peut être lui-même la source de lithium sans étape de lithiation postérieure, comme mentionné précédemment.

On peut également mettre en œuvre une technique d'extrusion pour obtenir un composant à structure poreuse constitué d'un matériau polymère dans lequel la source d'ions lithium est intégrée.

La filière d'une machine d'extrusion, de préférence de type à double vis avec une zone d'alimentation contrôlée par un doseur gravimétrique, peut avoir une forme qui donne la forme finale du composant de séparation recherché dans le cadre de l'invention.

Ce composant sous la forme d'un film en sortie de filière est ensuite étiré dans une ou deux directions pour obtenir la porosité finale nécessaire à l'établissement de la conduction ionique entre les électrodes d'un accumulateur.

Pour faciliter l'encapsulation de l'électrode de relargage, le film de séparation extrudé peut subir avantageusement un colaminage à chaud de part et d'autre d'une des électrodes de l'accumulateur.

Dans le cas où on réalise un séparateur selon l'invention par extrusion, on peut aussi envisager de mélanger en amont de l'extrusion le polymère d'extrusion avec un polymère de relargage d'ions, sous forme de poudres ou granulés.

L'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits ; on peut notamment combiner entre elles des caractéristiques des exemples illustrés au sein de variantes non illustrées.

- 5 Bien que décrite en référence à un accumulateur Li-ion, l'invention peut tout aussi bien s'appliquer à tout générateur électrochimique métal-ion fonctionnant sur le principe d'insertion-désinsertion d'ions métallique.

## REVENDICATIONS

1. Accumulateur (A) électrochimique métal-ion, tel qu'un accumulateur Li-ion, comportant au moins une cellule électrochimique C comportant, une cathode (2), une anode (3) et un séparateur (1, 11, 12, 13), imprégné d'un électrolyte, entre l'anode et la cathode, au moins une partie du séparateur (1) comportant un composant de stockage d'ions métalliques échangeables.  
5
2. Accumulateur (A) métal-ion selon la revendication 1, le séparateur comprenant un empilement des éléments suivants :
  - deux membranes (11) en un matériau isolant électrique et conducteur ionique, l'une des membranes étant en contact direct avec l'anode, l'autre des membranes étant en contact direct avec la cathode;
  - une structure électriquement conductrice (12);
  - au moins un composant (13) de stockage d'ions métallique intégré à ou en contact direct avec la structure, la structure et le au moins un composant de stockage étant  
10 intercalé entre les deux membranes.
3. Accumulateur (A) métal-ion selon la revendication 2, la structure électriquement conductrice (12) et le composant de stockage (13) formant un seul composant.
4. Accumulateur (A) métal-ion selon la revendication 2, la structure électriquement conductrice (12) étant distincte du composant de stockage (13).  
20
5. Accumulateur (A) métal-ion selon la revendication 4, la structure électriquement conductrice étant une structure ouverte intégrant le composant de stockage.
6. Accumulateur (A) métal-ion selon l'une des revendications 4 ou 5, la structure électriquement conductrice étant recouverte sur au moins une, de préférence sur chacune, de ses faces principales d'une couche de stockage en matériau adapté pour insérer ou libérer des ions métalliques échangeables.  
25
7. Accumulateur (A) métal-ion selon l'une des revendications 2 à 6, la structure étant choisie parmi une grille métallique, un film poreux ou feutre en composé organique ou en polymère conducteur électrique, une couche percolant électriquement de  
30 particules conductrices.

8. Accumulateur (A) métal-ion selon la revendication 7, le matériau métallique de la grille étant choisi parmi le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le lithium (Li), l'aluminium (Al).

5 9. Accumulateur (A) métal-ion selon la revendication 7, le polymère conducteur étant choisi parmi le polypyrrole, le polyaniline ou le polythiothène.

10. Accumulateur (A) métal-ion selon la revendication 7, la couche percolante comportant des particules en carbone, en aluminium, en nickel en cuivre ou en silicium, de préférence de taille nanométrique.

10 11. Accumulateur (A) métal-ion selon l'une des revendications 2 à 10, le composant étant un matériau organique contenant au moins un groupement de complexation d'ions échangeables.

12. Accumulateur (A) métal-ion selon l'une des revendications précédentes, l'épaisseur totale du séparateur étant inférieure 100  $\mu\text{m}$ , de préférence comprise entre 10 et 30  $\mu\text{m}$ .

15 13. Accumulateur (A) métal-ion selon l'une des revendications précédentes, comprenant une seule cellule enroulée sur elle-même par bobinage.

20 14. Accumulateur (A) métal-ion selon l'une des revendications précédentes, comprenant un empilement d'une pluralité de cellules, un séparateur comprenant un composant de stockage étant intercalé entre une anode d'une cellule et une cathode d'une cellule adjacente.

15. Accumulateur (A) métal-ion selon l'une des revendications précédentes, étant un accumulateur Lithium-ion, Sodium-ion, Magnésium-ion, ou Aluminium-ion.

25 16. Accumulateur Li-ion selon la revendication 15, le matériau du composant de stockage étant choisi parmi le silicium, un lithium métallique ou un matériau d'insertion du lithium, de préférence un oxyde de titane lithié ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), du graphite, un oxyde mixte de métaux de transition, par exemple de formule  $\text{LiAl}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  avec  $w+x+y+z=1$ , un phosphate de fer lithié ( $\text{LiFePO}_4$ ), un oxyde mixte de cobalt-nickel-manganèse ( $\text{LiNiMnCo}$  ou NMC) ou encore un matériau organique contenant au moins un groupement de complexation d'ions lithium échangeables comprenant des quinones, ou  
30 des carboxylates.

17. Accumulateur Li-ion selon la revendication 15 en combinaison avec la revendication 5, le séparateur étant une grille en lithium ou en un alliage silicium-lithium

(LixSi), un alliage aluminium-lithium (LixAl), un alliage bismuth-lithium (LixBi), ou encore en un composé organique ou polymère dont la structure chimique est fonctionnalisée par des groupements contenant du lithium échangeable, de préférence un groupement 2,5-diénoolate-1,4-benzènedicarboxylate de lithium.

5 18. Procédé de réalisation d'un séparateur d'un accumulateur électrochimique métal-ion (M-ion), comportant les étapes suivantes :

a/ réalisation d'un séparateur selon l'une des revendications 2 à 17;

b/ immersion du séparateur dans un bain électrolytique comprenant un sel du métal M concerné;

10 c/ imposition d'un courant entre le séparateur et une électrode métallique en métal M concerné de sorte à provoquer l'oxydation de cette dernière et l'introduction des ions métalliques du métal M concerné au sein de la membrane.

19. Procédé de réalisation d'un séparateur d'un accumulateur électrochimique métal-ion (M-ion), comportant les étapes suivantes :

15 a'/ réalisation d'un feutre par filage électrostatique à partir d'un ou plusieurs polymères sous une forme liquide, de préférence choisi parmi le polyacrylonitrile (PAN), l'alcool polyvynilique (PVA), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyfluorure de vinylidène (PVdF), le polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVdF-co-HFP), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyvinyl phenol (PVP), l'acide polylactique  
20 (PLA), ou un mélange de ces polymères ;

b'/ application de conditions pour rendre le feutre conducteur électronique ;

c'/ insertion du métal M concerné au sein du feutre.

20. Procédé de réalisation d'un séparateur selon la revendication 19, l'étape b'/ étant réalisée soit par un traitement de pyrolyse du feutre obtenu selon l'étape a'/, soit par  
25 dispersion d'un ou plusieurs matériaux conducteurs électroniques dans le ou les polymères sous la forme liquide.

21. Procédé de réalisation d'un séparateur selon la revendication 19 ou 20, l'étape c'/ étant réalisée soit par dispersion de particules inorganiques de relargage d'ions métalliques dans le ou les polymères sous la forme liquide, soit par choix d'un polymère  
30 de relargage d'ions métallique en tant que polymère adapté pour subir un filage électrostatique selon l'étape a'/, soit par mélange d'un polymère de relargage sous forme

liquide avec un ou plusieurs polymères adapté pour subir un filage électrostatique selon l'étape a'.

22. Procédé de réalisation d'un séparateur d'un accumulateur électrochimique métal-ion (M-ion), comportant les étapes suivantes :

5 a''/ extrusion d'un film à partir d'un ou plusieurs polymères sous forme de poudre(s), de préférence choisi parmi le polyacrylonitrile (PAN), l'alcool polyvinylique (PVA), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyfluorure de vinylidène (PVdF), le polyvinylidène fluoride-co-hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le polyvinyle phénol (PVP), l'acide polylactique (PLA), ou un mélange  
10 de ces polymères;

b''/ étirement du film extrudé selon l'étape a''/ selon une ou deux directions de sorte à le rendre poreux et ainsi le rendre conducteur ionique;

c''/ dépôt d'une couche du métal M concerné sur le film extrudé conducteur électronique.

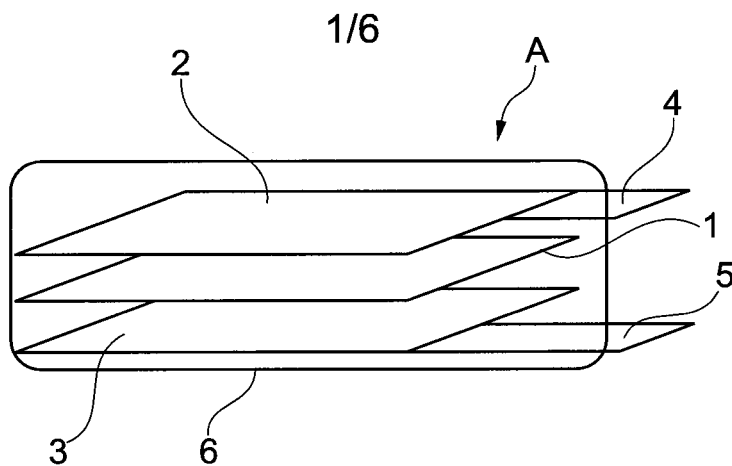


Fig. 1

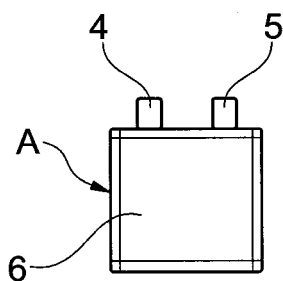


Fig. 2

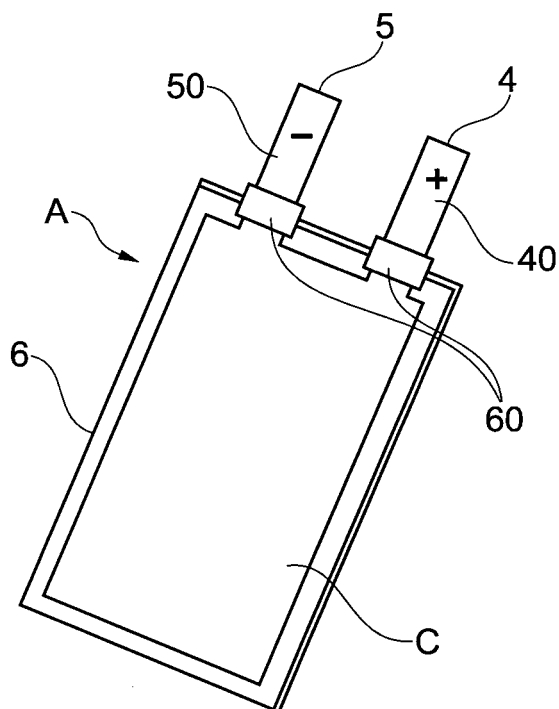


Fig. 3

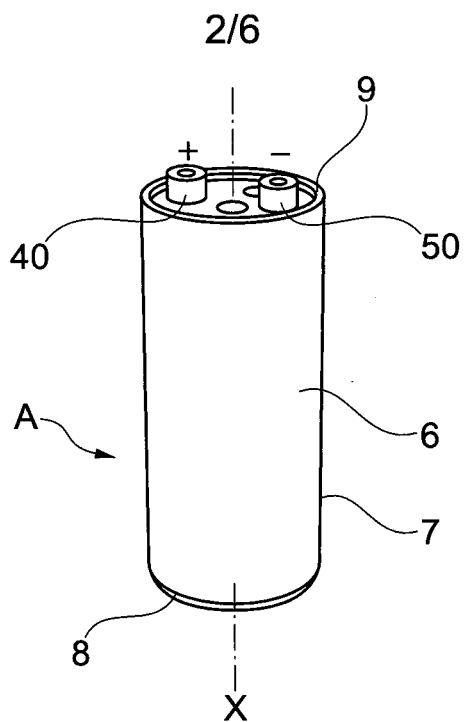


Fig. 4

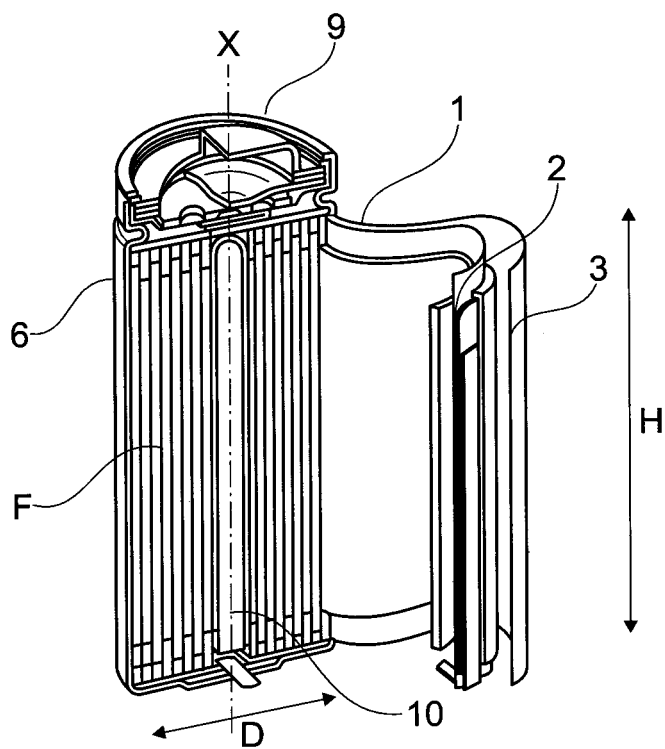


Fig. 5

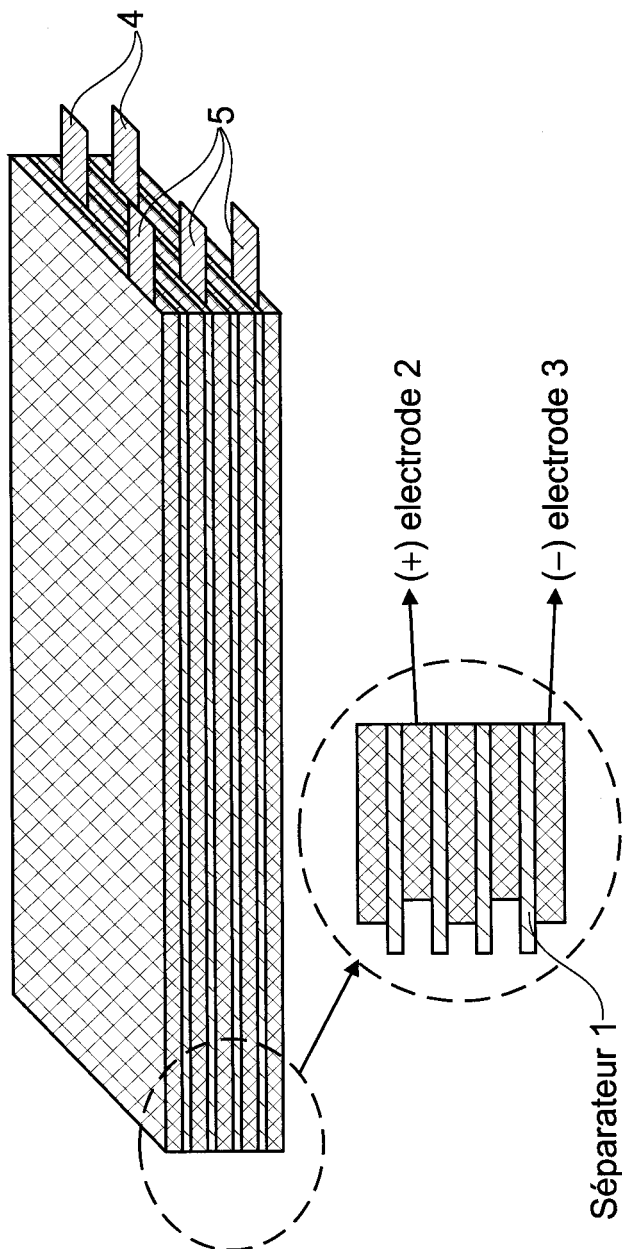


Fig. 6

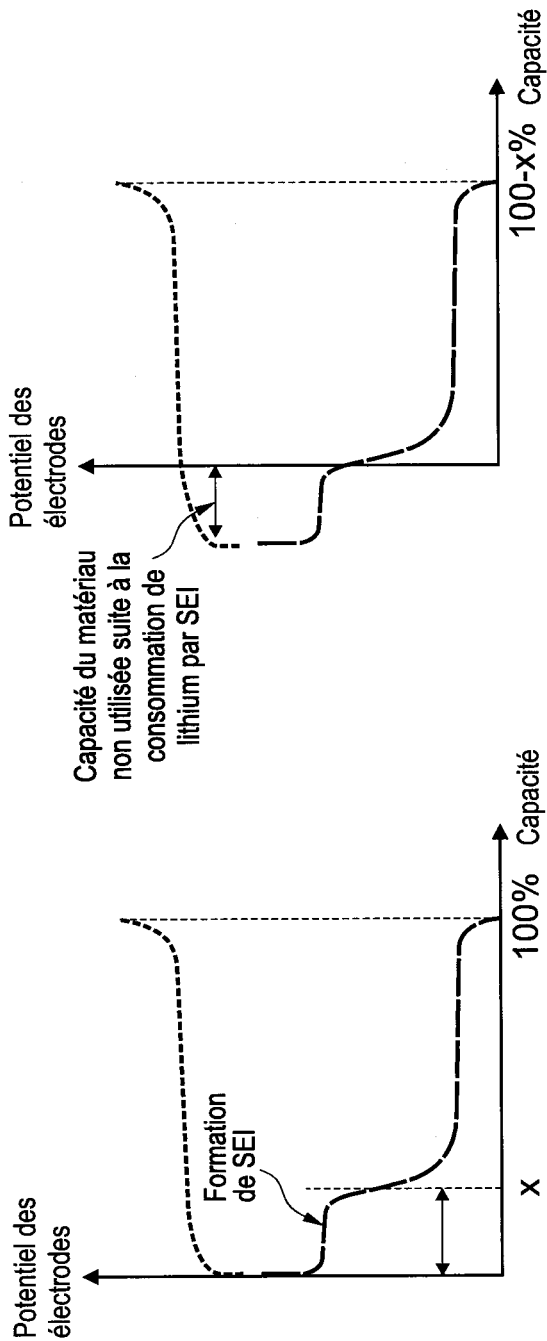


Fig. 7B

Fig. 7A

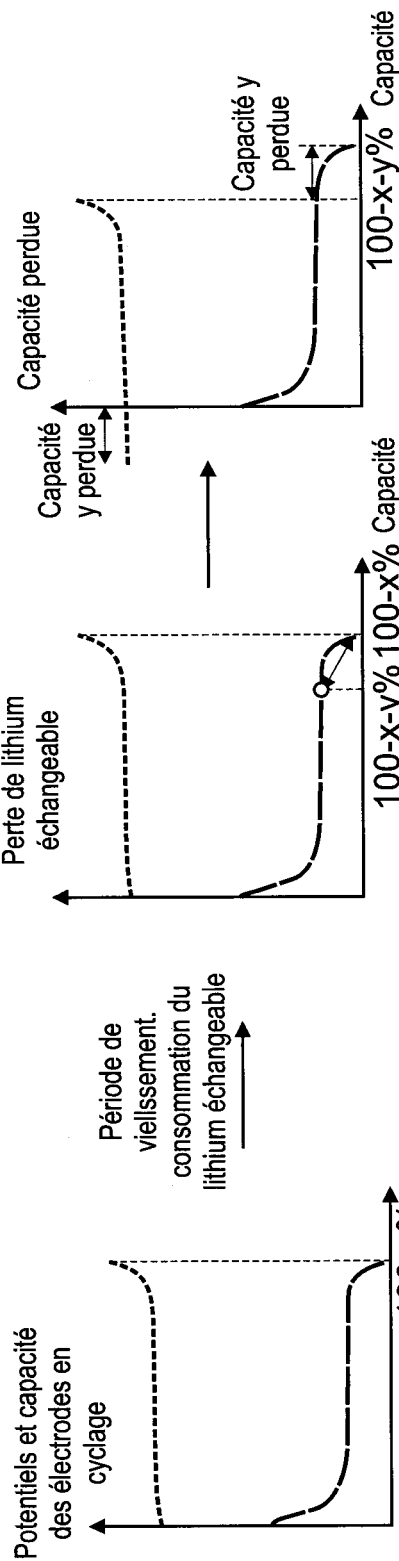
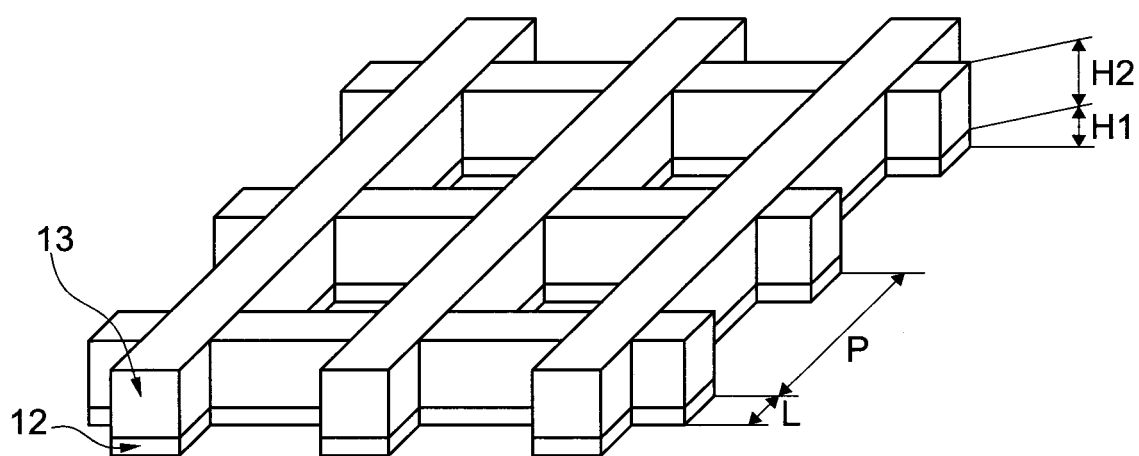
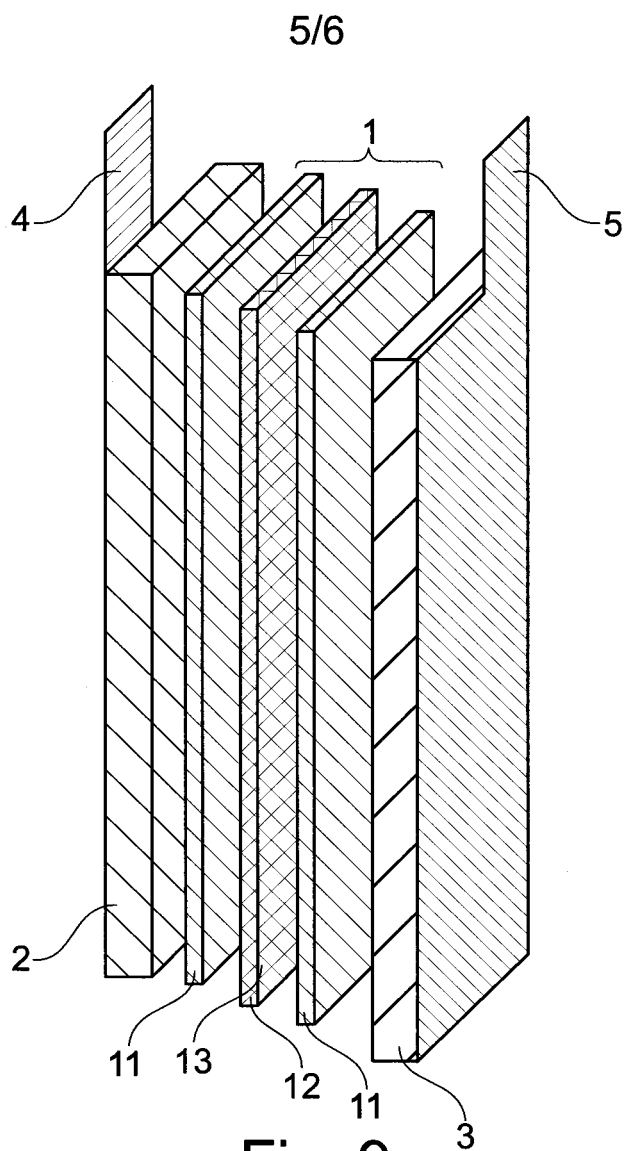


Fig. 8C

Fig. 8B

Fig. 8A



6/6

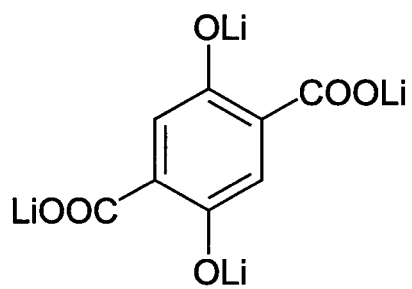


Fig. 11

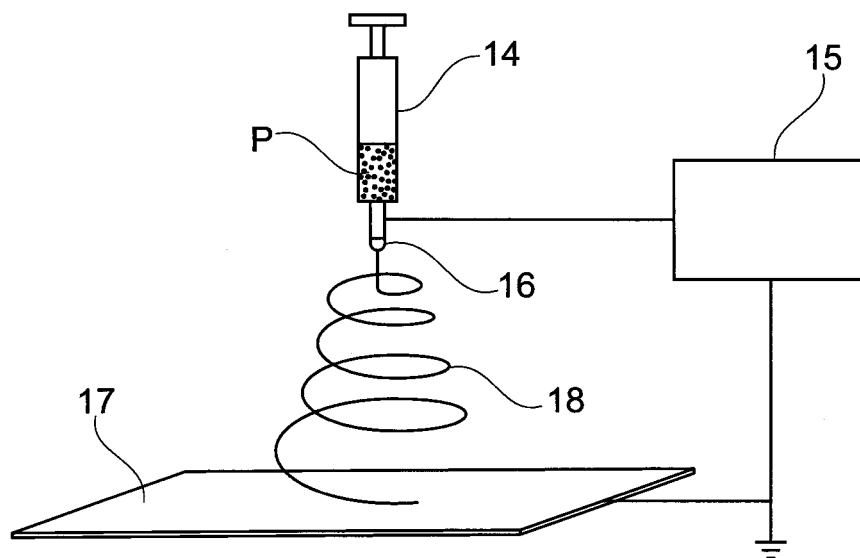


Fig. 12



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 834610  
FR 1661992

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2007/190408 A1 (INOUE KAORU [JP] ET AL) 16 août 2007 (2007-08-16)	1	H01M10/42 H01M10/0525
A	* alinéas [0002], [0007], [0024], [0026], [0027], [0029], [0033], [0041] - [0043] * * revendications 1,2,4 *	2-22	H01M10/058 H01M2/16
X	US 2012/295149 A1 (XIE JIAN [US]) 22 novembre 2012 (2012-11-22)	1	
A	* alinéas [0018], [0021], [0027] * * revendications 1,6,13 *	2-22	
X	US 2009/111025 A1 (LEE SANG YOUNG [KR] ET AL) 30 avril 2009 (2009-04-30)	1	
A	* alinéas [0001], [0018], [0022], [0039] * * revendications 1,4,5,14,15 *	2-22	
A	FR 3 017 248 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 7 août 2015 (2015-08-07) * le document en entier *	1-22	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 août 2017		Duval, Monica	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1661992 FA 834610**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09-08-2017

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007190408 A1	16-08-2007	JP 2007220452 A	30-08-2007
		US 2007190408 A1	16-08-2007
-----			
US 2012295149 A1	22-11-2012	AU 2012255242 A1	14-11-2013
		BR 112013029242 A2	01-03-2017
		CA 2836466 A1	22-11-2012
		CN 103703587 A	02-04-2014
		CN 106252566 A	21-12-2016
		CO 6821922 A2	31-12-2013
		EP 2710653 A2	26-03-2014
		JP 2014517473 A	17-07-2014
		KR 20140033131 A	17-03-2014
		RU 2013155897 A	27-06-2015
		SG 194742 A1	30-12-2013
		SG 10201405466R A	30-10-2014
		US 2012295149 A1	22-11-2012
		US 2013156941 A1	20-06-2013
		WO 2012158924 A2	22-11-2012
-----			
US 2009111025 A1	30-04-2009	BR PI0518118 A	04-11-2008
		CA 2591941 A1	29-06-2006
		CN 101088183 A	12-12-2007
		CN 102646802 A	22-08-2012
		CY 1114997 T1	14-12-2016
		CY 1115697 T1	25-01-2017
		DE 202005021948 U1	16-12-2011
		DE 202005022138 U1	04-09-2015
		DE 202005022139 U1	04-09-2015
		DK 1829139 T3	03-03-2014
		DK 2528141 T3	17-11-2014
		EP 1829139 A1	05-09-2007
		EP 2528139 A2	28-11-2012
		EP 2528140 A2	28-11-2012
		EP 2528141 A2	28-11-2012
		EP 2528142 A2	28-11-2012
		EP 2763210 A2	06-08-2014
		EP 2763211 A2	06-08-2014
		ES 2446440 T3	07-03-2014
		ES 2523828 T3	01-12-2014
JP 5460962 B2	02-04-2014		
JP 5883762 B2	15-03-2016		
JP 2008524824 A	10-07-2008		
JP 2012124183 A	28-06-2012		
JP 2012132023 A	12-07-2012		
JP 2012134177 A	12-07-2012		
JP 2012140015 A	26-07-2012		

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1661992 FA 834610**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **09-08-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
		JP 2012146677 A	02-08-2012	
		JP 2012153897 A	16-08-2012	
		JP 2012167280 A	06-09-2012	
		JP 2012169284 A	06-09-2012	
		JP 2013014142 A	24-01-2013	
		JP 2013062257 A	04-04-2013	
		JP 2014082216 A	08-05-2014	
		JP 2014232730 A	11-12-2014	
		KR 20060072065 A	27-06-2006	
		PT 1829139 E	03-03-2014	
		PT 2528141 E	10-09-2014	
		RU 2364011 C2	10-08-2009	
		SI 1829139 T1	31-03-2014	
		SI 2528141 T1	30-10-2014	
		TW 1311102 B	21-06-2009	
		US 2009111025 A1	30-04-2009	
		WO 2006068428 A1	29-06-2006	
-----				
FR 3017248	A1	07-08-2015	EP 3100315 A1	07-12-2016
			FR 3017248 A1	07-08-2015
			JP 2017509110 A	30-03-2017
			US 2017012323 A1	12-01-2017
			WO 2015114517 A1	06-08-2015
-----				