



(51) Classification internationale des brevets :

H01M 8/18 (2006.01) H01M 8/04 (2006.01)
H01M 8/20 (2006.01) H01M 8/22 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2014/079284

(22) Date de dépôt international :

23 décembre 2014 (23.12.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1363538 24 décembre 2013 (24.12.2013) FR

(71) Déposants : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 25, rue de Clichy, F-75009 Paris (FR). UNIVERSITE DE BORDEAUX [FR/FR]; 35, place Pey Berland, F-33000 Bordeaux (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR). UNIVERSITE DE PICARDIE JULES VERNE [FR/FR]; Chemin du Thil, F-80025 Amiens Cedex 1 (FR).

(72) Inventeurs : PAVAGEAU, Bertrand; 10, allée du Galipot, F-33140 Villenave d'Ornon (FR). RIVOAL, Philippe;

Résidence les Nobels, 349, Cours de la Libération, F-33400 Talence (FR). COLIN, Annie; 24, rue de Hourtins, F-33000 Bordeaux (FR). HAMELET, Stéphane; 7, rue Marceau, F-38000 Grenoble (FR). TARASCON, Jean-Marie; 11, rue Ronsard, F-91540 Mennecy (FR).

(74) Mandataires : DELENNE, Marc et al.; 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

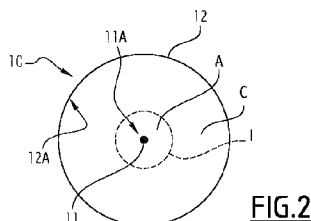
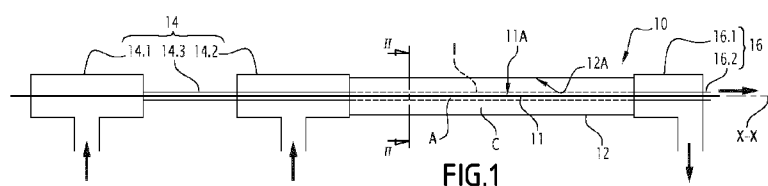
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ELECTROCHEMICAL CELL FOR A LIQUID-FUEL FUEL CELL STACK AND IN PARTICULAR FOR A REDOX FLOW BATTERY

(54) Titre : CELLULE ELECTROCHIMIQUE POUR UNE PILE A COMBUSTIBLES LIQUIDES, EN PARTICULIER POUR UNE BATTERIE DITE "REDOXFLOW"



(57) Abstract : This electrochemical cell (10) contains a stream of anolyte (A) and a stream of catholyte (C) that flow side-by-side and in the same direction (X-X), while allowing ions to pass between each other. Furthermore, the electrochemical cell is provided with two electrodes (11, 12) that make contact with the stream of anolyte and the stream of catholyte, respectively, and that collect an electrical charge/discharge current of the liquid-fuel fuel cell stack. In order to improve this electrochemical cell, the streams of anolyte and catholyte are channelled in their entirety between two collecting surfaces (11A, 12A) that are respectively bounded by the electrodes and that are both parallel to each other and parallel to the direction of the streams of anolyte and catholyte.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, **Publiée :**
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, — avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Cette cellule électrochimique (10) présente un écoulement d'anolyte (A) et un écoulement de catholyte (C) qui circulent côte-à-côte et dans une même direction (X-X), en laissant passer des ions entre eux. Et la cellule électrochimique est pourvue de deux électrodes (11, 12), qui sont respectivement au contact de l'écoulement d'anolyte de l'écoulement de catholyte et qui collectent un courant électrique de charge/décharge de la pile à combustibles liquides. Afin d'améliorer cette cellule électrochimique, la totalité des écoulements d'anolyte et de catholyte est canalisée entre deux surfaces collectrices (11A, 12A), qui sont respectivement délimitées par les électrodes et qui sont à la fois parallèles entre elles et parallèles à la direction des écoulements d'anolyte et de catholyte.

CELLULE ELECTROCHIMIQUE POUR UNE PILE A COMBUSTIBLES LIQUIDES, EN PARTICULIER POUR UNE BATTERIE DITE « REDOXFLOW »

La présente invention concerne une cellule électrochimique pour une pile à combustibles liquides, notamment une batterie dite « redoxflow », qui transforme une énergie chimique en électricité.

Les piles à combustibles liquides concernées par l'invention sont des générateurs électrochimiques, qui sont le siège d'une réaction d'oxydation et d'une réaction de réduction, qui se développent respectivement au niveau d'une anode et d'une cathode, avec la particularité que cette anode et cette cathode sont liquides. Ainsi, les réactifs et les produits des réactions d'oxydation et de réduction sont dans une substance électrolytique liquide, autrement dit un électrolyte, aussi bien à l'anode, qui est alors appelée anolyte, qu'à la cathode, qui est alors appelée catholyte. En pratique, une telle pile à combustibles liquides comprend, à la fois, un réservoir d'anolyte, dont la substance électrolytique porte, typiquement en solution, les espèces d'un premier couple redox, et un réservoir de catholyte, dont la substance électrolytique porte, typiquement en solution, les espèces d'un second couple redox, qui est de plus haut potentiel que le couple redox de l'anolyte. Dans la ou chaque cellule électrochimique de cette pile s'écoulent l'anolyte et le catholyte provenant des réservoirs correspondants, sans se mélanger : dans chaque cellule électrochimique, ces écoulements sont séparés l'un de l'autre, typiquement par une membrane semi-perméable ou un équivalent, qui permet le passage sélectif d'ions, nécessaires à l'avancement des réactions d'oxydation et de réduction. La migration des ions entre l'écoulement d'anolyte et l'écoulement de catholyte, à travers la membrane ou équivalent, assure un transport de charges, qui est imposé par la circulation externe d'un courant électrique, collecté par deux électrodes solides, typiquement métalliques, qui sont respectivement en contact de l'écoulement de l'anolyte et de l'écoulement de catholyte dans la cellule électrochimique.

On notera que les piles à combustibles liquides, telles que présentées ci-dessus, peuvent aussi bien être non rechargeables que rechargeables : dans ce dernier cas, ces piles sont couramment appelées des batteries redoxflow. Ainsi, les batteries redoxflow sont réversibles selon que le courant électrique, appliqué aux électrodes de ses cellules électrochimiques, est, sélectivement, un courant de charge, la batterie étant alors connectée à une unité d'alimentation en électricité, ou un courant de décharge, la batterie étant alors connectée à une unité de consommation du courant. Un exemple bien connu d'une telle batterie redoxflow est la batterie au vanadium, en particulier dont l'anolyte porte le couple V^{5+}/V^{4+} et dont le catholyte porte le couple V^{3+}/V^{2+} , les ions échangés, à

travers la membrane ou équivalent de chacune des cellules de cette batterie, étant des ions H^+ .

Dans le prolongement des considérations qui précèdent, on comprend que les batteries redoxflow présentent un réel intérêt de stockage d'une énergie électrique produite à un moment donné, en vue de restituer ultérieurement cette énergie électrique : l'intégration de ces batteries redoxflow au sein d'un réseau de production et de consommation d'électricité est donc un sujet d'actualité. Par ailleurs, un autre avantage intrinsèque des batteries redoxflow est le découplage entre leur capacité, qui est associée à la quantité de réactifs et qui est donc liée à la taille des réservoirs d'anolyte et de catholyte, et leur puissance disponible, qui est liée au dimensionnement des cellules électrochimiques : ainsi, leur capacité est maîtrisable à volonté, moyennant le dimensionnement des réservoirs d'anolyte et de catholyte et/ou la concentration des espèces des couples redox de l'anolyte et du catholyte. Par ailleurs, les piles à combustibles liquides, non rechargeables connaissent également un engouement croissant, en particulier dans le domaine de la production d'électricité de manière embarquée, notamment sur un véhicule.

La mise en œuvre des batteries redoxflow et, plus généralement, des piles à combustibles liquides reste cependant délicate, tout particulièrement au niveau des électrodes de leurs cellules électrochimiques. En effet, les performances de ces électrodes impactent directement la quantité maximale de courant, produit ou consommé, au niveau de chaque cellule électrochimique, en limitant donc le passage des ions entre les écoulements d'anolyte et de catholyte. Cela conduit généralement à augmenter le dimensionnement des cellules électrochimiques, induisant alors des contraintes d'utilisation d'un point de vue industriel et économique.

Le but de la présente invention est de proposer une cellule électrochimique améliorée pour une pile à combustibles liquides, notamment en ce qui concerne les performances de ses électrodes sur l'avancement des réactions d'oxydation et de réduction mises en œuvre au sein de la cellule électrochimique.

A cet effet, l'invention a pour objet une cellule électrochimique pour une pile à combustibles liquides, en particulier pour une batterie dite « redoxflow », dans laquelle un écoulement d'anolyte et un écoulement de catholyte circulent côte-à-côte et dans une même direction, en laissant passer des ions entre eux, et qui est pourvue de deux électrodes, qui sont respectivement au contact de l'écoulement d'anolyte et de l'écoulement de catholyte, et qui collectent un courant électrique de charge/décharge de la pile à combustibles liquides, caractérisée en ce que la totalité des écoulements d'anolyte et de catholyte est canalisée entre deux surfaces collectrices, qui sont

respectivement délimitées par les électrodes et qui sont à la fois parallèles entre elles et parallèles à la direction des écoulements d'anolyte et de catholyte.

Une des idées à la base de l'invention est de travailler sur la géométrie des électrodes de la cellule électrochimique, en vue d'augmenter la performance de ces électrodes. A cet effet, l'invention prévoit de canaliser les flux d'anolyte et de catholyte traversant la cellule électrochimique dans le même sens, entre deux surfaces parallèles ad hoc des électrodes, ces surfaces collectant le courant et s'étendant parallèlement aux flux. Plus précisément, au sein de la cellule électrochimique conforme à l'invention, au moins une partie de chacun des flux d'anolyte et de catholyte constitue un écoulement, qui circule à côté et le long de l'autre écoulement et qui échange avec ce dernier des ions à travers une zone de passage d'ions, qui, selon les modes de réalisation, peut notamment être une membrane semi-perméable, une interface liquide/liquide ou encore un troisième écoulement d'interposition : dans tous les cas, selon l'invention, la totalité de ces écoulements d'anolyte et de catholyte est canalisée entre les deux surfaces collectrices précitées des électrodes. De cette façon, en coupe transversale à la direction des écoulements d'anolyte et de catholyte, la zone de passage d'ions est agencée en totalité entre ces surfaces collectrices des électrodes, en étant disposée transversalement aux lignes du champ électrique établi entre ces surfaces collectrices, voire disposée sensiblement à la perpendiculaire de ces lignes de champ électrique. On maximise ainsi le courant, produit ou reçu, par la cellule électrochimique, pour une quantité donnée d'anolyte et d'électrolyte. Autrement présenté, cela revient, pour une quantité donnée d'anolyte et de catholyte dans les écoulements correspondants de la cellule électrochimique, à augmenter la densité énergétique de la cellule électrochimique, en intensifiant, voire en maximisant le passage d'ions entre les écoulements d'anolyte et de catholyte et donc en forçant au maximum les réactions d'oxydation et de réduction qui produisent et consomment ces ions.

En pratique, au niveau des électrodes, la totalité des écoulements d'anolyte et de catholyte est canalisée entre les surfaces collectrices respectives de ces électrodes, sans exclure la possibilité que cette canalisation soit partiellement assurée par des pièces de la cellule électrochimique autres que les électrodes, à savoir des pièces électriquement isolantes, notamment des pièces formant des entretoises entre les électrodes. Cela revient à dire que, en coupe perpendiculaire à la direction des écoulements, chaque écoulement présente un contour périphérique qui, en dehors de sa zone d'échange d'ions avec l'autre écoulement, peut n'être que partiellement au contact de la surface collectrice de l'électrode associée à l'écoulement. Selon des modes de réalisation avantageux de l'invention, le contour précité de chaque écoulement est majoritairement, voire totalement,

au contact de l'électrode associée, ce qui renforce, voire maximise, l'étalement de l'écoulement sur la surface collectrice correspondante et, de ce fait, le transfert de charges entre l'écoulement et l'électrode.

Suivant des caractéristiques additionnelles avantageuses de la cellule électrochimique conforme à l'invention, prises isolément ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- en coupe perpendiculaire à la direction des écoulements d'anolyte et de catholyte, la section de chacun des écoulements d'anolyte et de catholyte présente un contour qui, en dehors de sa portion à travers laquelle passent les ions échangés entre les écoulements d'anolyte et de catholyte, est majoritairement en contact avec la surface collectrice de l'électrode associée à l'écoulement ;

- les surfaces collectrices des électrodes sont cylindriques et centrées sur un même axe géométrique parallèle à la direction des écoulements d'anolyte et de catholyte, ces surfaces collectrices cylindriques étant notamment à base circulaire centrée sur cet axe ;

- les écoulements d'anolyte et de catholyte sont coaxiaux, en étant centrés sur l'axe géométrique des surfaces collectrices cylindriques ;

- les surfaces collectrices des électrodes sont planes ;

- les écoulements d'anolyte et de catholyte sont plans, parallèlement aux surfaces collectrices planes ;

- les écoulements d'anolyte et de catholyte sont laminaires ;

- la cellule électrochimique comportent des moyens de formation des écoulements laminaires d'anolyte et de catholyte en amont des surfaces collectrices, ainsi que des moyens d'évacuation de ces écoulements en aval des surfaces collectrices ;

- les écoulements laminaires d'anolyte et de catholyte forment entre eux une unique interface liquide-liquide ;

- dans la cellule électrochimique, circule également un écoulement laminaire d'électrolyte qui est interposé entre l'écoulement d'anolyte et l'écoulement de catholyte de manière à former, à la fois, une première interface liquide-liquide entre l'écoulement d'anolyte et l'écoulement d'électrolyte et une seconde interface liquide-liquide entre l'écoulement de catholyte et l'écoulement d'électrolyte.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en se référant aux dessins sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'un premier mode de réalisation d'une cellule électrochimique conforme à l'invention ;

- la figure 2 est une section selon la ligne II-II de la figure 1 ;

- la figure 3 est une vue similaire à la figure 1, d'un second mode de réalisation conforme à l'invention ;

- la figure 4 est une section selon la ligne IV-IV de la figure 3 ; et

- les figures 5 à 7 illustrent un troisième mode de réalisation d'une cellule électrochimique, conforme à l'invention, les figures 5 et 6 étant respectivement des sections schématiques selon les lignes V-V et VI-VI de la figure 7, tandis que la figure 7 est une vue schématique en élévation selon la flèche VII de la figure 5.

Sur les figures 1 et 2 est représentée une cellule électrochimique 10 d'une batterie redoxflow. La cellule électrochimique 10 est le lieu des réactions de charge et de décharge de cette batterie redoxflow, en étant le siège d'une réaction d'oxydation et d'une réaction de réduction, qui se développent respectivement au niveau d'électrodes de collecte du courant électrique de charge/décharge.

Une première de ces deux électrodes est un fil métallique 11, qui s'étend de façon rectiligne suivant un axe géométrique X-X. A titre d'exemple, ce fil 11 est réalisé en acier inoxydable, d'autres alliages métalliques étant possibles.

La seconde électrode de la cellule électrochimique 10 se présente sous la forme d'un tube creux 12, réalisé également en métal, par exemple en acier inoxydable, et agencé coaxialement autour de l'électrode filaire 11.

Comme bien visible sur la figure 2, l'électrode filaire 11 et l'électrode tubulaire 12 délimitent radialement entre elles un canal qui, au sein de la cellule électrochimique 10, est destiné à faire circuler des liquides, comme détaillé un peu plus loin. Plus précisément, ce canal de circulation est délimité par la surface cylindrique externe 11A de l'électrode filaire 11 et par la surface cylindrique interne 12A de l'électrode tubulaire 12, ces deux surfaces cylindriques 11A et 12A étant centrées sur l'axe géométrique X-X. Dans l'exemple de réalisation considéré sur les figures, les surfaces cylindriques 11A et 12A sont avantageusement à base circulaire, centré sur l'axe X-X.

A titre de variantes non représentées, la surface externe de l'électrode tubulaire 12 peut présenter d'autres géométries qu'un cylindre et, de la même façon, plutôt que d'être sous forme d'un fil plein, l'électrode filaire 11 peut être prévue creuse.

Suivant l'axe X-X, le canal de circulation délimité entre les électrodes 11 et 12 s'étend sur toute la dimension axiale de l'électrode tubulaire 12, tandis que, pour des raisons qui apparaîtront plus loin, notamment en lien avec la formation des flux de liquide circulant à l'intérieur du canal de circulation, l'électrode filaire 11 court axialement sur toute la dimension de l'électrode tubulaire 12 et en émerge également, et ce à chacune des deux extrémités axiales opposées de l'électrode tubulaire 12.

La cellule électrochimique 10 est prévue pour être traversée par, à la fois, un flux liquide d'anolyte et un flux liquide de catholyte, qui, comme indiqué par les flèches sur la figure 1, circulent dans le même sens à travers la cellule électrochimique, à savoir de la gauche vers la droite sur la figure 1. A l'intérieur du canal de circulation précité, délimité entre les électrodes 11 et 12, les flux d'anolyte et de catholyte forment respectivement un écoulement laminaire d'anolyte A et un écoulement laminaire de catholyte C qui circulent suivant l'axe géométrique X-X et qui, comme bien visible sur la figure 2, sont coaxiaux, en étant sensiblement centrés sur cet axe. Dans l'exemple de réalisation considéré sur les figures, l'écoulement d'anolyte A est radialement plus proche de l'axe X-X que l'écoulement de catholyte C, si bien que l'écoulement d'anolyte A est au contact de l'électrode filaire 11, en enveloppant toute sa surface cylindrique externe 11A, tandis que l'écoulement de catholyte est au contact de l'électrode tubulaire 12, en couvrant toute sa surface cylindrique interne 12A. Bien entendu, cette disposition des écoulements d'anolyte et de catholyte peut, en variante non représentée, être inversée.

Dans tous les cas, dans la mesure où les écoulements d'anolyte A et de catholyte C sont laminaires, une interface liquide-liquide I se forme directement entre ces deux écoulements, cette interface étant stable. En particulier, les écoulements d'anolyte A et de catholyte C ne se mélangent pas physiquement l'un avec l'autre. Eu égard à l'agencement décrit plus haut et comme bien visible sur la figure 2, chacun des écoulements d'anolyte et de catholyte présente, en coupe transversale à l'axe X-X, une section dont le contour est constitué, à la fois, d'un cercle, qui est confondu avec l'interface I, et d'un cercle radialement opposé, qui est, sur toute son étendue, en contact avec, respectivement, les surfaces 11A et 12A.

Comme expliqué dans la partie introductive du présent document, l'anolyte et le catholyte sont des liquides portant les espèces, respectivement, de deux couples redox : le catholyte porte le couple redox de plus haut potentiel, tandis que l'anolyte porte le couple redox de plus bas potentiel, les deux potentiels devant être suffisamment distants pour générer une force électromotrice suffisante. Dans la mesure où les réactions d'oxydation et de réduction se développent, au niveau des surfaces 11A et 12A des électrodes 11 et 12, dans les écoulements d'anolyte A et de catholyte C, l'anolyte et le catholyte ont leur espèce redox dans une substance électrolytique liquide, autrement dit un électrolyte, ces espèces étant par exemple en solution dans cette substance électrolytique. L'avancement des réactions d'oxydation et de réduction est permis par le passage d'ions entre les écoulements d'anolyte A et de catholyte C, à travers l'interface liquide-liquide I.

Ce passage d'ions est intensifié sous l'effet des lignes de champ électrique entre les surfaces 11A et 12A des électrodes 11 et 12 : en effet, eu égard à l'agencement de ces surfaces 11A et 12A, les lignes de champ électrique entre les électrodes sont radiales à l'axe X-X et elles s'étendent chacune à la perpendiculaire de l'interface I entre les écoulements d'anolyte A et de catholyte C. Comme la totalité de cette interface I est agencée entre les surfaces collectrices 11A et 12A des électrodes 11 et 12, du fait que la totalité des écoulements d'anolyte A et de catholyte C est canalisée entre ces surfaces collectrices, le courant électrique, produit ou consommé par la cellule électrochimique 10, est maximisé, dans le sens où la totalité de chacun des écoulements d'anolyte A et de catholyte C est étalée sur l'une ou l'autre des surfaces collectrices 11A et 12A, en étant traversée, radialement à l'axe X-X, par les lignes de champ électrique entre les électrodes 11 et 12.

Dans l'exemple de réalisation considéré sur les figures 1 et 2, la cellule électrochimique 10 est représentée avec ses moyens 14 de formation, en entrée de la cellule, des écoulements laminaires d'anolyte A et de catholyte C, ainsi qu'avec ses moyens 16 d'évacuation, en sortie de la cellule, de ces écoulements d'anolyte et de catholyte.

Les moyens de formation 14 comportent un premier raccord en T 14.1, dont le corps principal est centré sur l'axe X-X et est traversé, de part en part, par l'électrode filaire 11, et dont la branche coudée est alimentée par le flux d'anolyte. Les moyens de formation 14 comportent également un second raccord en T 14.2, dont le corps principal est, à la fois, centré sur l'axe X-X, traversé de part en part par l'électrode filaire 11 et alimenté par la sortie du raccord 14.1, via un capillaire 14.3 qui s'étend à travers le raccord 14.2, depuis la sortie du raccord 14.1 jusqu'à la sortie du raccord 14.2. La branche coudée du raccord 14.2 est alimentée par le flux de catholyte C. La sortie du raccord 14.2 débouche directement dans l'extrémité axiale amont de l'électrode tubulaire 12, l'interface I étant formée dans le prolongement axial du capillaire 14.3.

Les moyens d'évacuation 16 comportent, quant à eux, un raccord en L 16.1, dont le corps principal est centré sur l'axe X-X et traversé par l'électrode filaire 11. L'entrée du raccord 16.1 est raccordée à l'extrémité axiale aval de l'électrode tubulaire 12. Les moyens d'évacuation 16 comportent également un capillaire 16.2 s'étendant de l'entrée du corps principal du raccord 16.1 jusqu'à au moins sa sortie, voire au-delà. Le capillaire 16.2 s'étend, suivant l'axe X-X, dans le prolongement de l'interface I entre les écoulements d'anolyte A et de catholyte C, de sorte que, dans l'exemple de réalisation considéré sur les figures 1 et 2, l'anolyte de l'écoulement A alimente le capillaire 16.2,

tandis que, à l'intérieur du raccord 16.1, le catholyte de l'écoulement C est récupéré autour du capillaire 16.2, afin d'être évacué par la branche coudée du raccord 16.1

Les moyens de formation 14 et d'évacuation 16 qui viennent d'être décrits ne sont pas limitatifs de la présente invention, dans le sens où diverses formes de réalisation sont envisageables pour former et évacuer les écoulements laminaires d'anolyte A et de catholyte C, respectivement en amont et en aval des surfaces collectrices 11A et 12A des électrodes 11 et 12. Plus généralement, l'obtention d'écoulement laminaire est, en tant que telle, bien connue dans le domaine de la millifluidique et de la microfluidique : le lecteur pourra se reporter aux informations pertinentes de ce domaine pour envisager les diverses formes de réalisation des moyens 14 et 16. Dans tous les cas, on gardera à l'esprit que, dans la mesure où la cellule électrochimique 10 est destinée à équiper une batterie redoxflow, il est essentiel de récupérer, en sortie de la cellule, des flux distincts pour l'anolyte et le catholyte, ces flux étant destinés à recirculer en continu à travers des réservoirs d'anolyte et de catholyte, non représentés, appartenant à cette batterie.

Sur les figures 3 et 4 est représentée une variante 20 de la cellule électrochimique 10. La cellule électrochimique 20 comporte les mêmes électrodes 11 et 12 que la cellule électrochimique 10. Cette cellule 20 se distingue de la cellule 10 par le fait que, à travers la cellule électrochimique 20, trois flux liquides s'écoulent dans le même sens, à savoir un flux d'anolyte et un flux de catholyte, comme pour la cellule électrochimique 10, et un troisième flux additionnel, à savoir un flux d'électrolyte.

Dans le canal de circulation délimité entre les électrodes 11 et 12, ces trois flux forment respectivement un écoulement laminaire d'anolyte A, un écoulement laminaire de catholyte C et un écoulement laminaire d'électrolyte E, ce dernier écoulement étant interposé, radialement à l'axe X-X, entre les écoulements d'anolyte A et d'électrolyte C, comme bien visible sur la figure 4.

Bien entendu, du fait de la nécessité de former, en entrée de la cellule électrochimique 20, et, le cas échéant, d'évacuer, en sortie de cette cellule électrochimique, l'écoulement d'électrolyte E, les moyens de formation et d'évacuation correspondants de la cellule électrochimique 20 sont adaptés en conséquence : à titre illustratif, sur la figure 3, les moyens de formation précités ont été détaillés sous la référence 24. Ces moyens de formation 24 comprennent trois raccords en T 24.1, 24.2 et 24.4 ainsi que des capillaires de liaison 24.3 et 24.5. Le raccord 24.1 est identique au raccord 14.1 de la cellule électrochimique 10. Le raccord 24.2 et le capillaire 24.3 sont, quant à eux, fonctionnellement similaires au raccord 14.2 et au capillaire 14.3, à la différence que ce raccord 24.2 et ce capillaire 24.3 sont dédiés à la formation de

l'écoulement laminaire d'électrolyte E. Le raccord 24.4 et le capillaire 24.5 sont, quant à eux, associés au flux de catholyte.

L'écoulement d'électrolyte E sépare totalement l'un de l'autre les écoulements d'anolyte A et de catholyte C. L'écoulement d'électrolyte E est en contact direct avec l'écoulement d'anolyte A, en formant ainsi une interface liquide-liquide I1 entre eux. De la même façon, l'écoulement de l'électrolyte E est en contact direct avec l'écoulement de catholyte C, en formant une interface liquide-liquide I2 entre eux, qui est distincte de l'interface I1. Les interfaces I1 et I2 sont distantes de l'épaisseur radiale de l'écoulement d'électrolyte E.

L'électrolyte de l'écoulement E est dépourvu de toute espèce susceptible de réagir avec les espèces redox des écoulements d'anolyte A et de catholyte C, tout en permettant, par définition, la conduction électrique, en contenant des ions adaptés aux réactions d'oxydation et de réduction se déroulant dans l'écoulement d'anolyte A et dans l'écoulement de catholyte C. En pratique, les substances électrolytiques de l'anolyte et du catholyte et l'électrolyte peuvent aussi bien contenir les mêmes composants chimiques, qu'être chimiquement différents, du moment que l'électrolyte assure le transfert des ions appropriés pour le développement des réactions d'oxydation et de réduction dans les écoulements d'anolyte A et de catholyte C.

Suivant un mode de réalisation préférentiel, les espèces redox de l'anolyte et du catholyte ne sont pas totalement solubles. En particulier, dans ce cadre, l'anolyte et le catholyte sont des suspensions contenant la substance électrolytique liquide précitée et des particules portant le couple redox correspondant. A titre d'exemple, l'anolyte contient des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et le catholyte contient des particules de LiFePO_4 . D'autres exemples sont liés aux particules de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Dans ces exemples, les ions transférés à travers l'électrolyte de l'écoulement E sont les ions Li^+ : l'électrolyte et/ou les substances électrolytiques peuvent alors être un mélange d'eau et de nitrate de lithium, ou bien un mélange d'éthylène carbonate-diméthyle carbonate et de sel de lithium LiPF_6 .

Dans le prolongement des considérations qui précèdent, on comprend que l'écoulement d'électrolyte E permet le transfert d'ions, tels que les ions Li^+ entre les écoulements d'anolyte A et de catholyte C, sans pour autant que les espèces redox de l'anolyte et du catholyte n'entrent en contact direct les unes avec les autres, sous peine d'une réaction d'oxydoréduction spontanée entre elles. Ceci étant, les espèces redox de l'anolyte et du catholyte tendent, par diffusion, à progresser dans l'épaisseur de l'écoulement d'électrolyte E, bien qu'il n'y ait pas de mélange physique entre les écoulements. Ce phénomène de diffusion se matérialise sous forme d'une zone de diffusion, qui englobe l'interface liquide-liquide concernée et dont l'épaisseur, c'est-à-dire

la dimension prise suivant la normale à cette interface liquide-liquide, augmente le long des écoulements concernés. Par conséquent, l'épaisseur de l'écoulement d'électrolyte E est avantageusement prévue suffisante pour maintenir un filet d'électrolyte exempt d'espèce redox, entre les extrémités aval des deux zones de diffusion, respectivement, entre les écoulements d'anolyte A et d'électrolyte E et entre les écoulements de catholyte C et d'électrolyte E, autrement dit au niveau où s'interrompent les deux interfaces liquide-liquide, avant que les écoulements d'anolyte A et de catholyte C rejoignent les moyens d'évacuation de la cellule électrochimique 20.

On notera que ce phénomène de diffusion rend remarquable l'utilisation de suspensions dont les particules redox sont à base de lithium, comme évoqué plus haut : en effet, la diffusion des ions Li^+ est bien plus grande, typiquement d'un facteur dix, voire d'un facteur cent, que les particules de ces suspensions, eu égard à la taille de ces particules, comparativement à celle des ions Li^+ . Les particules diffusent ainsi beaucoup moins que les ions Li^+ et restent donc dans leur écoulement initial. Il est alors envisageable d'utiliser des suspensions très concentrées pour l'anolyte et le catholyte, en tout cas bien plus concentrées que des solutions dont les espèces redox sont totalement solubles, typiquement d'un facteur dix. La puissance de la cellule électrochimique 10 en est décuplée.

Suivant une disposition optionnelle particulièrement avantageuse, l'anolyte et le catholyte contiennent en outre un additif conducteur, tel que du carbone, en particulier sous forme de nanotube ou d'autres structures particulières. En effet, cet additif conducteur décuple la conductivité électronique des écoulements d'anolyte et de catholyte, la présence de l'écoulement d'électrolyte limitant, voir évitant les micros courts-circuits entre les électrodes 11 et 12.

Sur les figures 5 à 7 est représentée une forme de réalisation alternative aux cellules électrochimiques 10 et 20, sous forme d'une cellule électrochimique 30. Cette cellule électrochimique 30 comporte deux électrodes métalliques 31 et 32 sous forme de deux plaquettes parallèles l'une à l'autre. L'électrode 31 présente une surface plane 31A, qui est tournée vers l'électrode 32. De même, l'électrode 32 présente une surface plane 32A, tournée vers l'électrode 31, qui est parallèle à la surface 31A. Ainsi, entre les surfaces planes 31A et 32A des électrodes 31 et 32, est délimité un canal de circulation, destiné à faire circuler les flux d'anolyte et de catholyte à travers la cellule électrochimique 30, et ce dans une direction D parallèle aux surfaces 31A et 32A.

Dans l'exemple de réalisation considéré sur les figures 5 à 7, le flux d'anolyte alimente la cellule électrochimique 30, en traversant l'électrode 31 de part en part, via un orifice 31B qui débouche sur la surface 31A de l'électrode 31. Le flux d'anolyte admis par

l'orifice 31B n'atteint pas la surface 32A de l'électrode 32, mais est dévié par un obstacle 33, forçant l'anolyte à s'écouler dans la direction D, le long de la surface 31A, à l'intérieur du canal de circulation délimité entre les surfaces 31A et 32A. Dans le même temps, le flux de catholyte C traverse l'électrode 32 de part en part, via un orifice 32B qui, suivant la direction D, est décalé vis-à-vis de l'orifice 31B : l'orifice 32B débouche sur la surface 32A de manière que la catholyte admis par l'orifice 32B n'interfère pas avec l'obstacle 33, mais est forcé par le flux d'anolyte, dévié par cet obstacle, à s'écouler dans la direction D, le long de la surface 32A, à l'intérieur du canal de circulation délimité entre les surfaces 31A et 32A.

Entre les surfaces 31A et 32A, les flux d'anolyte et de catholyte forment deux écoulement plans, parallèlement à la direction D, à savoir respectivement un écoulement laminaire d'anolyte A et un écoulement laminaire de catholyte C, avec interposition entre eux d'une interface liquide-liquide I. Ainsi, la totalité des écoulements d'anolyte A et de catholyte C se retrouve canalisée entre les surfaces collectrices 31A et 32A des électrodes 31 et 32. Les lignes du champ électrique établi entre les surfaces 31A et 32A, qui s'étendent à la perpendiculaire de ces surfaces, sont disposées à 90° de l'interface I, en intensifiant le passage d'ions à travers cette interface, suivant des considérations similaires à celles développées plus haut en regard des figures 1 et 2.

Le catholyte de l'écoulement C est évacué de la cellule électrochimique 30, à travers l'électrode 32, via un orifice d'évacuation 32C qui relie la surface 32A de l'électrode 32 à sa surface opposée. De la même façon, l'anolyte de l'écoulement A est évacué via un orifice 31C qui relie la surface 32A à la surface opposée de l'électrode 31.

En pratique, l'obstacle 33 précité peut être venu de matière avec une entretoise 34 électriquement isolante, agencée entre les plaques formant les électrodes 31 et 32, sur tout ou partie de leur pourtour.

En coupe perpendiculaire à la direction D, comme sur la figure 6, chacun des écoulements d'anolyte A et de catholyte C présente une section dont le contour périphérique est constitué :

- d'une première portion, qui est rectiligne et qui est, sur toute son étendue, en contact avec, respectivement, les surfaces 31A et 32A,
- d'une deuxième portion, qui est opposée à la première portion et qui est confondue avec l'interface I, et
- des troisième et quatrième portions, qui sont opposées l'une à l'autre, qui sont chacune au contact de l'entretoise isolante 34 et dont chacune d'elles relie l'une à l'autre les première et deuxième portions précitées.

Dans l'exemple de réalisation considéré sur les figures 5 à 7, la première portion de la section de chacun des écoulements A et C est plus étendue que le cumul des troisième et quatrième portions précitées : ainsi, en dehors de l'interface I entre les deux écoulements A et C, chaque écoulement est davantage en contact avec la surface collectrice associée 31A ou 32A, qu'avec l'entretoise 34. Autrement dit, dans le canal de circulation entre les électrodes 31 et 32, les écoulements d'anolyte et de catholyte sont davantage étalés sur les surfaces collectrices 31A et 32A que sur le reste de la cellule électrochimique. Bien entendu, le ratio entre la première portion précitée, et le cumul des troisième et quatrième portions, n'est pas limité à celui illustré par la figure 6 : à titre de variantes, aux fins de renforcer le transfert de charges électriques entre chaque écoulement et l'électrode associée, ce ratio peut être augmenté.

A titre de variante non représentée, la cellule électrochimique 30, décrite ci-dessus en lien avec un écoulement d'anolyte A et un écoulement d'anolyte C, peut être déclinée en une variante autorisant, en plus des écoulements d'anolyte et de catholyte, un écoulement supplémentaire d'électrolyte, fonctionnellement similaire à l'écoulement d'électrolyte E décrit en regard des figures 3 et 4.

Enfin, divers aménagements et variantes aux cellules électrochimiques 10, 20 et 30 décrites jusqu'ici sont par ailleurs envisageables. A titre d'exemples :

- plutôt que sous forme d'une interface liquide-liquide, telle que l'interface I décrite plus haut, la séparation entre les écoulements d'anolyte et de catholyte peut être réalisées physiquement, par une membrane semi-perméable ; et/ou

- plutôt que d'être employée dans une batterie redoxflow, chacune des cellules 10, 20 et 30 ci-dessus, et de leurs variantes, peut être utilisée au sein d'une pile à combustibles liquides, non rechargeable.

REVENDICATIONS

1.- Cellule électrochimique (10 ; 20 ; 30) pour une pile à combustibles liquides, en particulier pour une batterie dite « redoxflow »,

5 dans laquelle un écoulement d'anolyte (A) et un écoulement de catholyte (C) circulent côte-à-côte et dans une même direction (X-X ; D), en laissant passer des ions entre eux, et

qui est pourvue de deux électrodes (11, 12 ; 31, 32), qui sont respectivement au contact de l'écoulement d'anolyte (A) et de l'écoulement de catholyte (C), et qui collectent un

10 courant électrique de charge/décharge de la pile à combustibles liquides, caractérisée en ce que la totalité des écoulements d'anolyte (A) et de catholyte (C) est canalisée entre deux surfaces collectrices (11A, 12A ; 31A, 32A), qui sont respectivement délimitées par les électrodes (11, 12 ; 31, 32) et qui sont à la fois parallèles entre elles et parallèles à la direction (X-X ; D) des écoulements d'anolyte et de catholyte.

15 2.- Cellule électrochimique suivant la revendication 1, caractérisée en ce que, en coupe perpendiculaire à la direction (X-X ; D) des écoulements d'anolyte (A) et de catholyte (C), la section de chacun des écoulements d'anolyte et de catholyte présente un contour qui, en dehors de sa portion à travers laquelle passent les ions échangés entre les écoulements d'anolyte et de catholyte, est majoritairement en contact avec la surface

20 collectrice (11A, 12A ; 31A, 32A) de l'électrode (11, 12 ; 31, 32) associée à l'écoulement. 3.- Cellule électrochimique suivant l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les surfaces collectrices (11A, 12A) des électrodes (11, 12) sont cylindriques et centrées sur un même axe géométrique (X-X) parallèle à la direction des écoulements d'anolyte (A) et de catholyte (C), ces surfaces collectrices cylindriques étant notamment à

25 base circulaire centrée sur cet axe. 4.- Cellule électrochimique suivant la revendication 3, caractérisée en ce que les écoulements d'anolyte (A) et de catholyte (C) sont coaxiaux, en étant centrés sur l'axe géométrique (X-X) des surfaces collectrices cylindriques (11A, 12A).

30 5.- Cellule électrochimique suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les surfaces collectrices (31A, 32A) des électrodes (31, 32) sont planes.

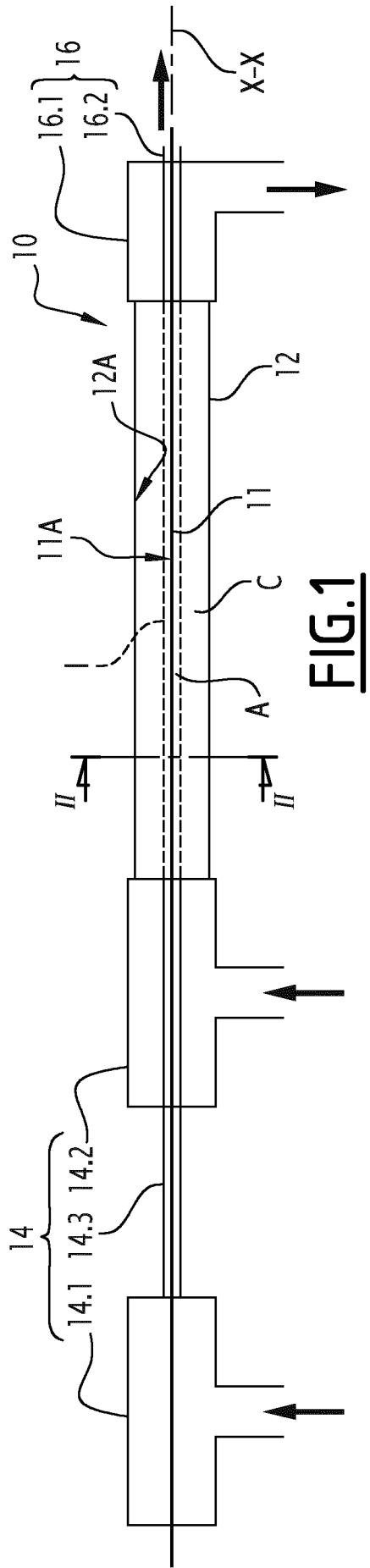
6.- Cellule électrochimique suivant la revendication 5, caractérisée en ce que les écoulements d'anolyte (A) et de catholyte (C) sont planaires, parallèlement aux surfaces collectrices planes (31A, 32A).

35 7.- Cellule électrochimique suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les écoulements d'anolyte (A) et de catholyte (C) sont laminaires.

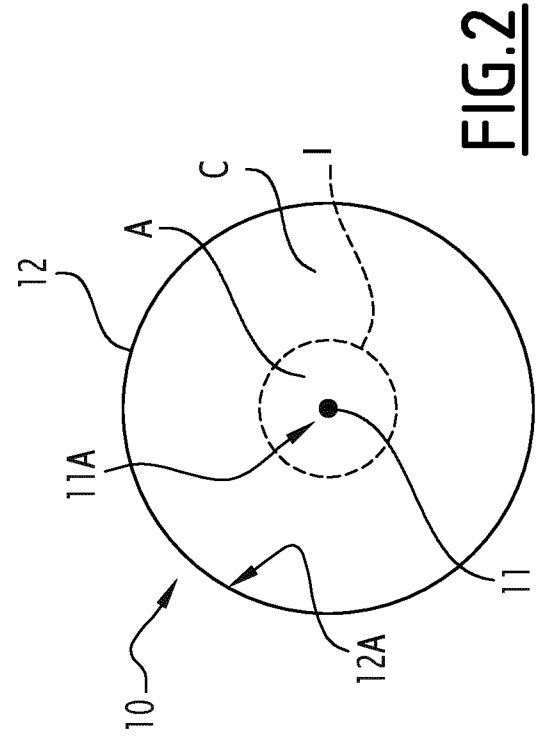
8.- Cellule électrochimique suivant la revendication 7, caractérisée en ce que la cellule électrochimique (10 ; 20 ; 30) comportent des moyens (14 ; 24 ; 31B, 32B, 33) de formation des écoulements laminaires d'anolyte (A) et de catholyte (C) en amont des surfaces collectrices (11A, 12A ; 31A, 32A), ainsi que des moyens (16 ; 31C, 32C) d'évacuation de ces écoulements en aval des surfaces collectrices.

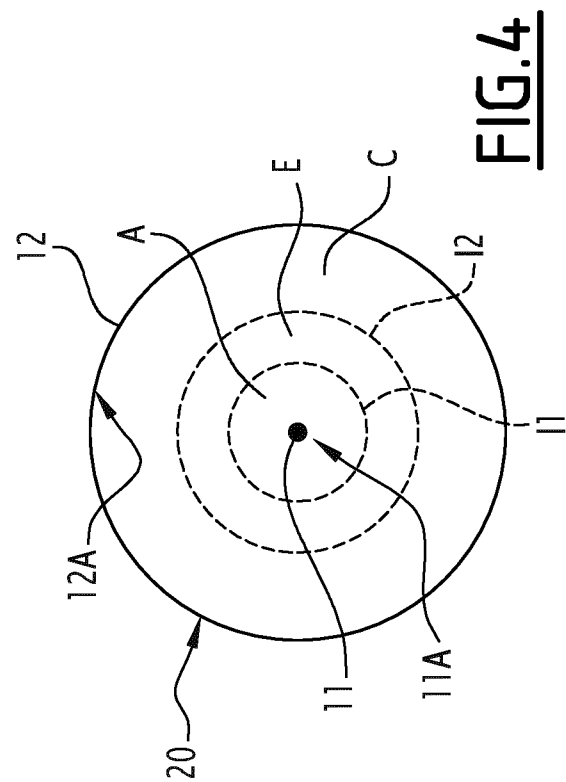
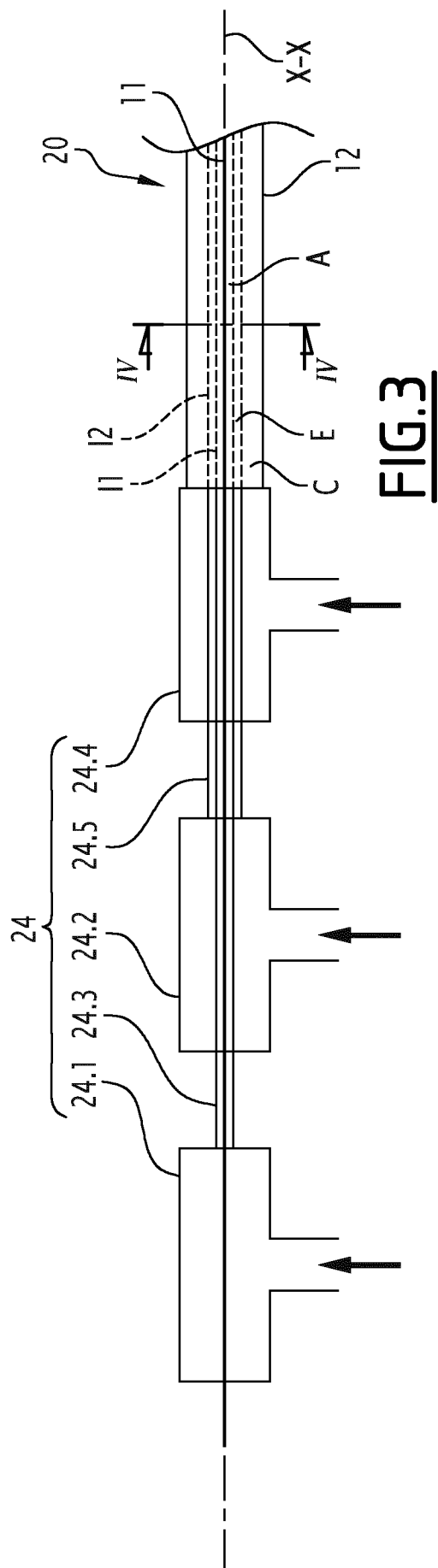
9.- Cellule électrochimique suivant la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que les écoulements laminaires d'anolyte (A) et de catholyte (C) forment entre eux une unique interface liquide-liquide (I).

10.- Cellule électrochimique suivant l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que, dans la cellule électrochimique (20), circule également un écoulement laminaire d'électrolyte (E) qui est interposé entre l'écoulement d'anolyte (A) et l'écoulement de catholyte (C) de manière à former, à la fois, une première interface liquide-liquide (I1) entre l'écoulement d'anolyte et l'écoulement d'électrolyte et une seconde interface liquide-liquide (I2) entre l'écoulement de catholyte et l'écoulement d'électrolyte.



1/3





3/3

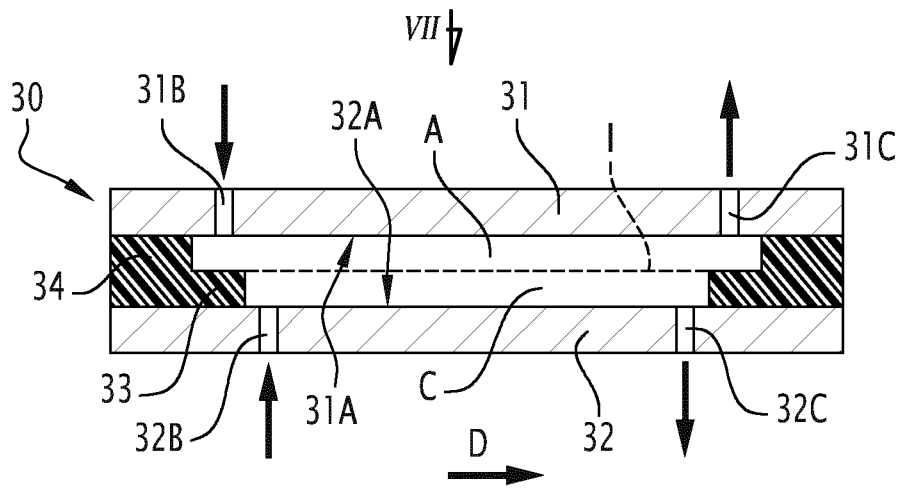


FIG. 5

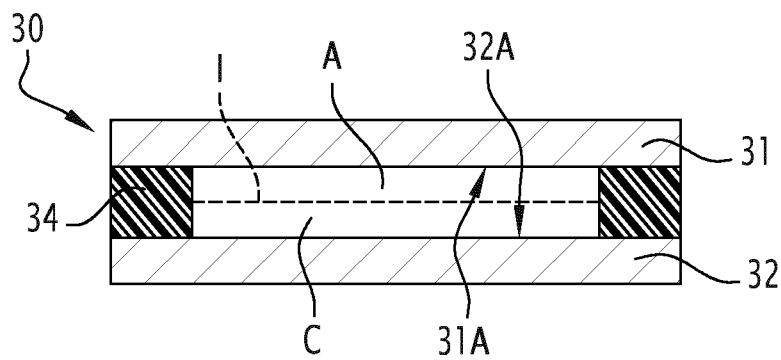


FIG. 6

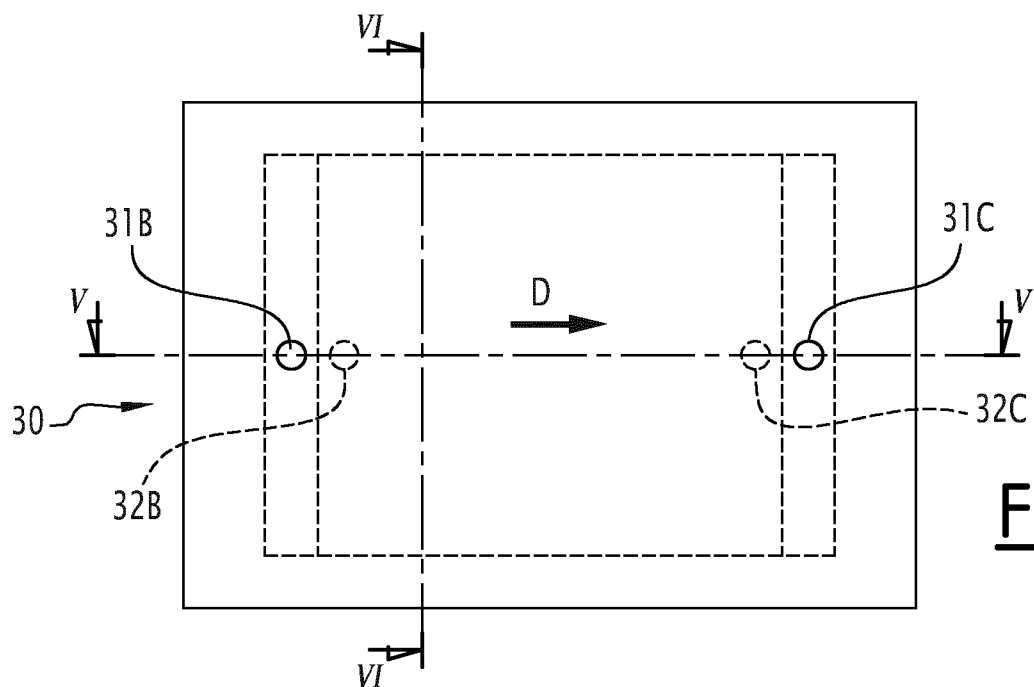


FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/079284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M8/18 H01M8/20 H01M8/02
ADD. H01M8/04 H01M8/22

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)
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)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/058217 A1 (OHLSEN LEROY J [US] ET AL) 25 March 2004 (2004-03-25) paragraphs [0001], [0012], [0016], [0017], [0020] - [0025]; claim 1; figures 2, 3 -----	1,2,5-10
X	US 2012/070766 A1 (BRAFF WILLIAM [US]) 22 March 2012 (2012-03-22) paragraphs [0001], [0004], [0019]; claim 1; figure 1b -----	1,2,5-10
X	US 2006/003217 A1 (COHEN JAMIE L [US] ET AL COHEN JAMIE LEE [US] ET AL) 5 January 2006 (2006-01-05) paragraphs [0003], [0026], [0038], [0045], [0049], [0051], [0052], [0055]; claim 1; figure 1 ----- -/--	1,2,5-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2015

Date of mailing of the international search report

24/02/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fauché, Yann

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/079284

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 2004/072047 A1 (MARKOSKI LARRY J [US] ET AL) 15 April 2004 (2004-04-15) paragraphs [0002], [0058] - [0060]; claims 1-4, 6; figures 4, 5, 7 -----	1,2,5-9
X	WO 2011/084649 A2 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY; CHIANG YET-MING; CARTER W CRAIG; HO BRY) 14 July 2011 (2011-07-14) paragraphs [0011], [0012], [0068] - [0070], [0097] - [0102], [0108], [0109]; claims 1-8; figures 1A, 1B, 1C -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/079284

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004058217 A1	25-03-2004	AU 2003251786 A1 US 2004058217 A1 WO 2004027891 A2	08-04-2004 25-03-2004 01-04-2004
US 2012070766 A1	22-03-2012	US 2012070766 A1 WO 2012039977 A1	22-03-2012 29-03-2012
US 2006003217 A1	05-01-2006	CA 2587966 A1 CN 101084364 A EP 1812687 A2 JP 2008521209 A KR 20070089941 A US 2006003217 A1 WO 2006104522 A2	05-10-2006 05-12-2007 01-08-2007 19-06-2008 04-09-2007 05-01-2006 05-10-2006
US 2004072047 A1	15-04-2004	CA 2540396 A1 EP 1649532 A2 JP 2007526598 A KR 20060021916 A US 2004072047 A1 WO 2005004262 A2	13-01-2005 26-04-2006 13-09-2007 08-03-2006 15-04-2004 13-01-2005
WO 2011084649 A2	14-07-2011	CA 2784745 A1 CN 102763254 A EP 2514013 A2 JP 2013515335 A KR 20120104358 A WO 2011084649 A2	14-07-2011 31-10-2012 24-10-2012 02-05-2013 20-09-2012 14-07-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2014/079284

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M8/18 H01M8/20 H01M8/02 ADD. H01M8/04 H01M8/22		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
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) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2004/058217 A1 (OHLSEN LEROY J [US] ET AL) 25 mars 2004 (2004-03-25) alinéas [0001], [0012], [0016], [0017], [0020] - [0025]; revendication 1; figures 2, 3 -----	1,2,5-10
X	US 2012/070766 A1 (BRAFF WILLIAM [US]) 22 mars 2012 (2012-03-22) alinéas [0001], [0004], [0019]; revendication 1; figure 1b -----	1,2,5-10
X	US 2006/003217 A1 (COHEN JAMIE L [US] ET AL COHEN JAMIE LEE [US] ET AL) 5 janvier 2006 (2006-01-05) alinéas [0003], [0026], [0038], [0045], [0049], [0051], [0052], [0055]; revendication 1; figure 1 ----- -/--	1,2,5-9
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "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) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "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 "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 "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 "&" 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
17 février 2015		24/02/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fauché, Yann

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/079284

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 2004/072047 A1 (MARKOSKI LARRY J [US] ET AL) 15 avril 2004 (2004-04-15) alinéas [0002], [0058] - [0060]; revendications 1-4, 6; figures 4, 5, 7 -----	1,2,5-9
X	WO 2011/084649 A2 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY; CHIANG YET-MING; CARTER W CRAIG; HO BRY) 14 juillet 2011 (2011-07-14) alinéas [0011], [0012], [0068] - [0070], [0097] - [0102], [0108], [0109]; revendications 1-8; figures 1A, 1B, 1C -----	1-4

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/079284

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004058217	A1	25-03-2004	AU 2003251786 A1	08-04-2004
			US 2004058217 A1	25-03-2004
			WO 2004027891 A2	01-04-2004

US 2012070766	A1	22-03-2012	US 2012070766 A1	22-03-2012
			WO 2012039977 A1	29-03-2012

US 2006003217	A1	05-01-2006	CA 2587966 A1	05-10-2006
			CN 101084364 A	05-12-2007
			EP 1812687 A2	01-08-2007
			JP 2008521209 A	19-06-2008
			KR 20070089941 A	04-09-2007
			US 2006003217 A1	05-01-2006
			WO 2006104522 A2	05-10-2006

US 2004072047	A1	15-04-2004	CA 2540396 A1	13-01-2005
			EP 1649532 A2	26-04-2006
			JP 2007526598 A	13-09-2007
			KR 20060021916 A	08-03-2006
			US 2004072047 A1	15-04-2004
			WO 2005004262 A2	13-01-2005

WO 2011084649	A2	14-07-2011	CA 2784745 A1	14-07-2011
			CN 102763254 A	31-10-2012
			EP 2514013 A2	24-10-2012
			JP 2013515335 A	02-05-2013
			KR 20120104358 A	20-09-2012
			WO 2011084649 A2	14-07-2011
