

⑤④ STRUCTURE D'ELECTRODE AU LITHIUM PROTEGEE POUR PILE LITHIUM-AIR.

②② Date de dépôt : 27.02.18.

③⑦ Priorité : 01.03.17 JP 2017038307.

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SUZUKI MOTOR CORPORATION
— JP.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 07.09.18 Bulletin 18/36.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 14.01.22 Bulletin 22/02.

⑦② Inventeur(s) : IZUMI HIROAKI, NOMURA MASAYA
et MINAMI HIRONARI.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

⑦③ Titulaire(s) : SUZUKI MOTOR CORPORATION.

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦④ Mandataire(s) : PLASSERAUD IP.



STRUCTURE D'ÉLECTRODE AU LITHIUM PROTÉGÉE POUR PILE LITHIUM-AIR

La présente invention concerne une structure d'électrode au lithium protégée utilisée pour une pile lithium-air.

Les piles métal-air ont été proposées récemment comme une prochaine génération de piles capables d'avoir une densité d'énergie supérieure à celle des piles à ions lithium conventionnelles. Une pile métal-air est une pile avec un matériau actif d'électrode négative qui est un métal et un matériau actif d'électrode positive qui est l'oxygène atmosphérique. De plus, cette pile métal-air utilisant un lithium métal comme matériau actif d'électrode négative fait l'objet d'une attention particulière du fait que la pile générerait théoriquement plus d'énergie par unité de poids. Une telle pile métal-air qui utilise un lithium métal comme matériau actif d'électrode négative métallique est appelée « pile lithium-air. »

Les piles lithium-air sont généralement classées en deux types : un dans lequel un électrolyte aqueux est utilisé à l'intérieur, et un autre dans lequel un électrolyte non-aqueux est utilisé à l'intérieur. La pile lithium-air qui utilise un électrolyte aqueux a un avantage en ce qu'elle est moins affectée par l'humidité dans l'air qu'une pile lithium-air qui utilise un électrolyte non-aqueux. Il faut remarquer qu'il est nécessaire d'isoler un lithium métal utilisé pour le matériau actif d'électrode négative de l'atmosphère et de la solution aqueuse, car le lithium métal réagit chimiquement avec l'oxygène et l'eau lorsqu'il entre en contact avec ceux-ci. Aux fins de cette isolation, il a été proposé un procédé fournissant par exemple un électrolyte solide conducteur d'ions lithium en tant qu'une couche d'isolation.

Par exemple, en tant que pile lithium-air qui utilise un électrolyte aqueux, le Document de brevet 1 décrit une pile lithium-air comprenant une électrode au lithium protégée dans laquelle une couche tampon d'électrolyte polymère est formée sur une surface d'un lithium métal en forme de plaque, et est recouverte d'une vitrocéramique conductrice d'ions lithium.

Document de brevet

Document de brevet 1 JP 2010-192313 A

Quand la pile lithium-air décrite dans le Document de brevet 1 est mise en pratique, le lithium métal utilisé en tant que matériau actif d'électrode négative est défini comme un métal (collecteur de courant d'électrode négative) servant de borne d'électrode négative. Il peut se présenter un cas dans lequel, lorsque la pile lithium-air présentant une telle structure est chargée et déchargée plusieurs fois, des dendrites de lithium métal sont déposées sur une portion (la surface arrière, par exemple) de la borne d'électrode négative pendant la charge. De plus, il peut se présenter un cas dans lequel, lorsqu'une extrémité d'une dendrite se casse, une poudre fine de lithium (lithium mort) est produite et est dispersée dans la solution d'électrolyte. Cette poudre de lithium dispersée ne contribue pas à la charge ni à la décharge, car elle s'éloigne de la borne d'électrode négative. De ce fait, la performance de charge et de décharge de la pile lithium-air diminue progressivement à mesure que le lithium mort augmente.

À la lumière des circonstances ci-dessus, un objet de la présente invention consiste à fournir une structure d'électrode au lithium protégée utilisée pour une pile lithium-air, dont les performances de charge et de décharge présentent moins de risques de dégradation.

Pour réaliser l'objet ci-dessus, une structure d'électrode au lithium protégée pour une pile lithium-air, selon un aspect de la présente invention, comprend : un collecteur de courant d'électrode négative ; une couche de matériau actif d'électrode négative qui est constituée d'un lithium métal, un alliage contenant principalement du lithium, ou un composé contenant principalement du lithium et qui est empilée sur le collecteur de courant d'électrode négative ; et un séparateur empilé sur la couche de matériau actif d'électrode négative, dans lequel la couche de matériau actif d'électrode négative est scellée par le séparateur et le collecteur de courant d'électrode négative, et une couche de capture de la poudre fine de lithium qui capture la poudre fine de lithium métal produite pendant la charge et la décharge fournie entre la couche de matériau actif d'électrode négative et le séparateur. Il faut remarquer que le séparateur peut être, par exemple, une feuille de résine poreuse ou l'équivalent.

La présente invention comprend : un collecteur de courant d'électrode négative ; une couche de matériau actif d'électrode négative qui est un lithium métal, un alliage contenant principalement du lithium, ou un composé contenant

principalement du lithium et qui est empilée sur le collecteur de courant d'électrode négative ; et un séparateur empilé sur la couche de matériau actif d'électrode négative, dans lequel la couche de matériau actif d'électrode négative est scellée par le séparateur et le collecteur de courant d'électrode négative, et une couche de capture de la poudre fine de lithium qui capture la poudre fine de lithium métal produite pendant la charge et la décharge fournie entre la couche de matériau actif d'électrode négative et le séparateur. C'est pourquoi il est possible de confiner la poudre fine de lithium métal produite pendant la charge et la décharge dans la couche de capture de la poudre fine de lithium. Cela permet d'obtenir plus de lithium métal qui contribue à la charge et à la décharge et à améliorer le taux d'utilisation du lithium métal, car il est possible d'empêcher la poudre fine de lithium métal de se disperser dans la solution d'électrolyte. Les performances de charge et décharge ne se dégradent donc pas facilement et il est possible de charger et décharger plusieurs fois. En conséquence, la propriété de charge et de décharge peut être améliorée.

La Figure 1 est une vue en coupe illustrant une électrode au lithium protégée d'une pile lithium-air selon un premier mode de réalisation.

La Figure 2 est une vue agrandie d'une coupe illustrant une électrode au lithium protégée agrandie de la pile lithium-air selon le premier mode de réalisation.

La Figure 3 est une vue agrandie d'une coupe illustrant une électrode négative de la pile lithium-air selon le premier mode de réalisation.

La Figure 4 est une vue en plan illustrant un exemple de l'électrode négative de la pile lithium-air selon le premier mode de réalisation.

La Figure 5 illustre un autre exemple de l'électrode négative de la pile lithium-air selon le premier mode de réalisation : la Figure 5A est une vue en plan de l'électrode négative ; et la Figure 5B est une vue en plan illustrant un état dans lequel est déployé un séparateur en forme de sac pour stocker l'électrode négative.

La Figure 6 est une vue en coupe illustrant une électrode au lithium protégée d'une pile lithium-air selon un deuxième mode de réalisation.

La Figure 7 est une vue en plan illustrant une électrode négative d'une pile lithium-air selon l'Exemple 1.

La Figure 8 est une vue de dessous illustrant l'électrode négative de la pile lithium-air selon l'Exemple 1.

La Figure 9 est une vue en plan illustrant une électrode négative utilisée pour établir une comparaison de performance avec l'électrode négative représentée sur la Figure 7 et la Figure 8.

La Figure 10 est une vue de dessous illustrant l'électrode négative utilisée pour établir une comparaison de performance avec l'électrode négative représentée sur la Figure 7 et la Figure 8.

La Figure 11 est un graphique illustrant une relation entre le temps et une tension de charge et de décharge de la pile lithium-air selon l'Exemple 1.

Ci-après, en faisant référence aux dessins joints, une description est fournie pour les modes de réalisation d'une structure d'électrode au lithium protégée pour une pile lithium-air selon la présente invention d'une manière détaillée et précise.

Premier mode de réalisation

Tout d'abord, une description est fournie pour une structure d'électrode au lithium protégée pour une pile lithium-air selon un premier mode de réalisation utilisant la Figure 1. Ainsi qu'illustré sur la Figure 1, une électrode au lithium protégée 1 de la pile lithium-air selon le premier mode de réalisation présente une structure empilée dans laquelle des films stratifiés de feuilles de métal supérieurs et inférieurs 2, 2 prennent en sandwich une électrode négative 30 et un électrolyte solide 8 pour isoler l'électrode négative, par exemple de l'humidité. Le film stratifié de feuilles de métal 2 sur le côté supérieur sur la figure est une feuille dans laquelle trois couches sont empilées dans l'ordre d'une couche de résine 21 telle qu'une feuille de résine PP thermoscellable, une couche de feuille de métal 22, et une couche de résine 23 telle qu'une feuille de résine PET thermorésistante depuis l'intérieur (côté inférieur sur la figure) vers l'extérieur (côté supérieur sur la figure). De la même manière, le film stratifié de feuilles de métal 2 sur le côté inférieur sur la figure est une feuille dans laquelle trois couches sont empilées dans l'ordre de la couche de résine 21, la couche de feuille de métal 22, et la couche de résine 23 depuis l'intérieur (côté supérieur sur la figure) vers l'extérieur (côté inférieur sur la figure).

Le film stratifié de feuilles de métal 2 sur le côté supérieur sur la Figure 1 présente une portion d'ouverture 4 fournie au centre ou sensiblement au centre. Cette portion d'ouverture 4 est un quadrilatère lorsqu'elle est vue depuis le côté supérieur

sur la figure. De plus, l'électrolyte solide 8 pour isoler l'électrode négative constituée, par exemple, d'une vitrocéramique, par exemple de l'humidité, est fourni sur le côté inférieur de la portion d'ouverture 4 du film stratifié de feuilles de métal 2. L'électrolyte solide 8 mentionné ici fait référence à une substance solide qui, lorsqu'une tension lui est appliquée, permet la perméation des ions (ions lithium). Dans le mode de réalisation, cet électrolyte solide 8 a une forme de plaque relativement mince. En outre, la taille de la surface supérieure de cet électrolyte solide 8 est légèrement plus grande que la portion d'ouverture 4 du film stratifié de feuilles de métal 2.

Une portion de bord périphérique de la portion d'ouverture 4 du film stratifié de feuilles de métal supérieur 2 est soudée directement à la surface supérieure de l'électrolyte solide 8, ou de préférence avec un matériau de thermoscellage 10 entre deux (voir Figure 2). L'électrolyte solide 8 ferme ainsi cette portion d'ouverture 4. La portion d'ouverture fermée 4 permet d'améliorer la sécurité en réduisant la réactivité de la poudre de lithium hautement réactive produite par la charge et la décharge, de sorte que, quand l'eau ou l'équivalent pénètre à l'intérieur de l'électrode négative quand la pile lithium-air est endommagée, l'eau ou l'équivalent ne peut pas pénétrer rapidement à l'intérieur de l'électrode négative.

L'électrode négative 30 est fournie en dessous de l'électrolyte solide 8 sur la Figure 1. Cette électrode négative 30 est fixée par soudage des deux extrémités de chacun des quatre côtés sur la figure qui sont pris en sandwich par les films stratifiés de feuilles de métal supérieurs et inférieurs 2. De plus, les films stratifiés de feuilles de métal supérieurs et inférieurs 2 sont soudés aux positions supérieures et inférieures correspondantes de l'électrode négative avec les matériaux de thermoscellage 10, 10 entre deux.

La Figure 2 illustre l'électrode au lithium protégée 1 de la Figure 1 d'une manière agrandie, et la Figure 3 illustre l'électrode négative 30 sur la Figure 1 d'une manière agrandie. Ainsi qu'illustré sur les Figures 1 à 3, l'électrode négative 30 présente une structure dans laquelle cinq couches sont empilées dans l'ordre d'un film 9, un collecteur de courant d'électrode négative à feuille de cuivre 3, une couche de matériau actif d'électrode négative 5 constituée de lithium métal, une couche de capture de poudre fine de lithium 11 qui capture la poudre fine de lithium métal produite pendant la charge et la décharge, ainsi que cela sera décrit plus tard, et un

séparateur 7 du côté inférieur vers le côté supérieur sur la figure. Ici, le film 9 est un film, par exemple de résine de polypropylène, et recouvre la surface inférieure du collecteur de courant d'électrode négative 3 par assemblage par soudure. Il faut remarquer que la couche de matériau actif d'électrode négative 5 est scellée par le collecteur de courant d'électrode négative 3 et le séparateur 7, bien que cela ne soit pas représenté sur la Figure 1 et la Figure 2, car il s'agit de vues en coupe. Les détails de cette structure sont décrits plus loin.

La couche de capture de poudre fine de lithium 11 est, par exemple, une mousse conductrice ou un corps formé de fibres de métal (laine de métal tel que du cuivre ayant une conductivité, ou un tissu ou un corps formé de type feutre). Ici, la laine traitée en forme de feuille ayant un diamètre de fibres de 0,02 mm ou moins et une épaisseur de 2 mm ou moins est souhaitable en tant que laine de métal de matériau conducteur telle que la laine de cuivre.

Ici, si le diamètre des fibres du corps formé de fibres de métal est supérieur à 0,02 mm, la surface de chaque fibre du corps formé de fibres de métal est considérée comme un champ de réaction de la réaction de dépôt de Li. C'est pourquoi, si le diamètre des fibres diminue, le nombre de champs de réaction augmente, provoquant un effet insuffisant du corps formé de fibres de métal. Si le diamètre des fibres augmente, le poids et le volume du corps formé de fibres de métal augmente, affectant la réduction de taille et la réduction de poids de la pile (densité d'énergie).

De plus, si l'épaisseur du corps formé de fibres de métal est supérieure à 2 mm, le problème suivant se produit. Du fait que cette structure est une structure dans laquelle toute l'électrode négative de Li métal comprenant le corps formé de fibres de métal est recouverte par le séparateur en forme de sac 7, il est nécessaire d'augmenter la taille du séparateur en forme de sac 7 si l'épaisseur du corps formé dépasse 2 mm. De plus, si le corps formé de fibres de métal a le même diamètre de fibres et le même poids, mais une épaisseur différente, la porosité à l'intérieur du corps formé de fibres de métal est élevée. Dans ce cas, si le séparateur 7 est de grande taille (l'espace à l'intérieur du sac est important) et que la porosité du corps formé de fibres de métal est importante, les bulles sont prises à l'intérieur de l'électrode au lithium protégée, qui doit être remplie d'une solution d'électrolyte organique, entraînant une augmentation de la résistance interne.

La couche de capture de poudre fine de lithium 11 peut être une feuille en feutre soumise à une défibration en laine suivie d'un traitement d'aiguilletage, plutôt qu'une feuille de métal poreuse ou une feuille de métal de type laine entremêlée de fines fibres de métal conductrices. Le même matériau que celui du collecteur de courant d'électrode négative est utilisé de préférence, mais le matériau peut être différent dans la mesure où la pile fonctionne sans problème dans la plage de fonctionnement de la pile.

Ici, si la mousse conductrice est utilisée comme couche de capture de poudre fine de lithium 11, il existe un avantage en ce que l'épaisseur de la feuille de mousse est facilement contrôlée, la mousse est remplie de lithium pendant la charge, et il est possible de supprimer l'augmentation de l'épaisseur, par exemple.

De plus, si le corps formé de fibres de métal (tissu ou corps formé de type laine ou de type feutre) est utilisé en tant que couche de capture de poudre fine de lithium 11, qui présente une flexibilité du fait qu'elle est fibreuse, qui est restaurée dans son état d'origine si elle est pliée (ne se déforme pas plastiquement), et qui est une fibre fine, il existe des avantages en ce que, par exemple, la surface spécifique est importante, une piste conductrice est facilement établie, la quantité de fibres est facilement augmentée et diminuée, la porosité est facilement ajustée, et le soudage par exemple par une machine de soudage par résistance est facilement réalisé.

Le séparateur 7 possède une propriété qui permet le passage de l'électrolyte, décrit plus loin, et conduit les ions lithium. De plus, tant les surfaces terminales gauches que droites sur les figures de ce séparateur 7 sont liées au collecteur de courant d'électrode négative 3 (voir Figure 1 et Figure 3). En outre, le séparateur 7 est lié au collecteur de courant d'électrode négative 3 à quatre portions liées 73 comprenant une portion de bord sur le côté avant sur la figure et une portion de bord sur le côté arrière sur la figure. Par conséquent, la couche de matériau actif d'électrode négative 5 est scellée à une portion non liée 74 qui se situe sur la surface du collecteur de courant d'électrode négative 3 et qui n'est pas liée au séparateur 7. Il faut remarquer que la taille de la couche de matériau actif d'électrode négative 5 est la même que, ou légèrement inférieure à, celle de la portion non liée 74. Ainsi qu'illustré sur la Figure 1, cette portion non liée 74 est positionnée à un emplacement correspondant pratiquement à l'électrolyte solide 8 fourni sur le côté supérieur sur la Figure 1. En raison d'une telle structure, la couche de matériau actif d'électrode

5 négative 5 est isolée de l'électrolyte solide 8 et n'est pas en contact direct avec l'électrolyte solide 8. Il faut remarquer qu'une faible quantité d'électrolyte (par exemple une solution d'électrolyte non-aqueux, une solution d'électrolyte organique, ou un électrolyte polymère) est scellée dans l'espace entre le collecteur de courant d'électrode négative 3 et le film stratifié de feuilles de métal 2.

10 En outre, le mode de réalisation présente une configuration dans laquelle la couche de capture de poudre fine de lithium 11 est agencée sur la couche de matériau actif d'électrode négative 5 et le collecteur de courant d'électrode négative 3 sur le côté intérieur du séparateur 7, une des portions de bord est liée pour posséder une conductivité électrique, et la couche de matériau actif d'électrode négative 5 est entièrement recouverte par le séparateur 7 par le dessus. Il est donc possible de confiner la poudre de lithium formée en une poudre fine par la charge et la décharge, entre le séparateur 7 et le collecteur de courant d'électrode négative 3. Tout en empêchant le contact direct entre l'électrolyte solide 8 et l'électrode négative 30, cela permet de supprimer la dispersion et la fuite à l'intérieur de l'électrode au lithium protégée 1 de la fine poudre de lithium produite pendant le cycle de charge et de décharge, de réduire la fine poudre de lithium qui ne contribue pas à la charge ni à la décharge, de retarder la dégradation de l'électrolyte solide 8, entraînant une extension de la durée de vie de la cellule et une amélioration de la sécurité. Par ailleurs, quand la couche de capture de poudre fine de lithium 11 est liée pour posséder une conductivité électrique à l'intérieur du sac du séparateur 7, il est possible d'améliorer le taux d'utilisation de la fine poudre de lithium métal produite par la charge et la décharge pour obtenir plus de lithium qui contribue à la charge et à la décharge, et d'améliorer une propriété de charge et de décharge en vertu de ces effets.

25 Une description est fournie ici pour le cas dans lequel l'électrode au lithium protégée 1 de la Figure 1 est utilisée pour une pile lithium-air. Dans ce cas, il est utilisé une électrode à air (non représentée) qui est installée au-dessus de l'électrolyte solide 8 sur la figure. Quand la pile lithium-air utilisant cette électrode au lithium protégée 1 se décharge, la couche de matériau actif d'électrode négative 5 (lithium métal) utilisée pour l'électrode négative 30 se divise en ions lithium (Li^+) et en électrons (e^-), ainsi qu'illustré sur la Réaction chimique 1. Ensuite, les ions lithium (Li^+) se dissolvent dans la solution d'électrolyte, et les électrons (e^-) sont fournis par

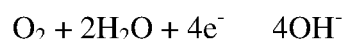
une partie de collecte d'électrons 31 du collecteur de courant d'électrode négative 3 à une portion terminale 32. Il est donc possible de contrôler la valeur de conception de la capacité de la pile en changeant l'épaisseur et la surface de la couche de matériau actif d'électrode négative 5.

5 Réaction chimique 1



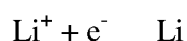
De plus, l'électrode positive (non représentée) reçoit des électrons, où l'oxygène ambiant et l'eau réagissent l'un avec l'autre pour produire des ions hydroxyde (OH^-) (Réaction chimique 2). En outre, ces ions hydroxyde (OH^-) réagissent avec des ions lithium (Li^+) à l'électrode positive pour produire de l'hydroxyde de lithium (LiOH).

10 Réaction chimique 2



D'autre part, quand cette pile lithium-air est chargée, les ions lithium fournis par l'électrode positive traversent l'électrolyte solide 8 et le séparateur 7 pour atteindre la surface de la partie de collecte d'électrons 31 du collecteur de courant d'électrode négative 3 dans l'électrode négative 30, et la réaction de dépôt du lithium métal survient en conséquence (Réaction chimique 3).

20 Réaction chimique 3



Ici, ainsi qu'illustré sur la Figure 3, le séparateur 7 est lié à la partie de collecte d'électrons 31 aux portions liées 73. C'est pourquoi la surface de la partie de collecte d'électrons 31 n'est pas exposée aux portions liées 73, et la réaction de dépôt du lithium métal ne se produit pas. La réaction de dépôt du lithium métal intervient donc uniquement dans la portion non liée 74 de la Figure 4.

Ainsi qu'illustré sur la Figure 4, la surface arrière de la partie de collecte d'électrons 31 est recouverte du film 9. C'est pourquoi la solution d'électrolyte n'atteint pas la surface arrière de la partie de collecte d'électrons 31, et, en conséquence, la réaction de dépôt du lithium métal ne se produit pas.

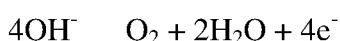
30 Si la surface arrière de la partie de collecte d'électrons 31 n'est pas recouverte par le film 9 contrairement à ce qui précède, la dendrite est déposée sur cette surface arrière. Le lithium fin produit quand les extrémités de cette dendrite se cassent est dispersé dans la solution d'électrolyte. Du fait que ce lithium fin dispersé ne

contribue pas à la charge ni à la décharge, les performances de charge et de décharge de la pile lithium-air diminuent en conséquence.

En revanche, la structure d'électrode au lithium protégée selon le mode de réalisation peut fournir une pile lithium-air de haute performance en supprimant la
5 production de ce lithium mort.

Parallèlement, à l'électrode positive, une réaction produisant de l'oxygène indiquée par la Réaction chimique 4 intervient.

Réaction chimique 4



10 Une description est fournie ci-après pour les matériaux constituant les parties utilisées pour le premier mode de réalisation.

Des résines à base de polyoléfine telles que des résines de polypropylène et des résines de polyéthylène peuvent être utilisées comme la couche de résine 21 dans le film stratifié de feuilles de métal 2. Ces résines présentent des points de fusion bas,
15 sont faciles à traiter thermiquement, et conviennent pour un thermoscellage (liage thermique), facilitant la fabrication de l'électrode au lithium protégée 1.

De plus, le film stratifié de feuilles de métal 2 est fourni avec la couche de feuilles de métal 22 afin d'améliorer la propriété de barrière contre les gaz et la résistance. Il est possible d'utiliser une feuille de métal telle que la feuille
20 d'aluminium, la feuille d'acier inoxydable, et la feuille de cuivre pour la couche de feuilles de métal 22.

Enfin, en tant que couche de résine 23, il est possible d'utiliser des résines à base de nylon et des résines à base de polyester telles que les résines de téréphtalate de polyéthylène. Ces matériaux de résine présentent une résistance et une résistance
25 thermique excellentes. Il est donc possible d'améliorer la durabilité, la résistance thermique, la résistance, etc. de l'électrode au lithium protégée 1.

Bien que le film stratifié de feuilles de métal 2 possède une structure à trois couches dans le premier mode de réalisation, le film stratifié de feuilles de métal 2 peut présenter une structure avec quatre couches ou plus dans lesquelles un ou
30 plusieurs films de résine tels qu'un film de nylon sont empilés entre les couches.

Par exemple, une vitrocéramique, qui est non inflammable et présente une excellente conductivité des ions lithium, peut être utilisée comme électrolyte solide 8. En particulier dans le cas dans lequel une solution d'électrolyte aqueux est utilisée

comme solution d'électrolyte, il est possible d'utiliser un électrolyte vitrocéramique à base de LATP ayant une résistance élevée à l'eau. Le LATP est un oxyde présentant une structure cristalline de type NASICON qui comprend par exemple Li, Ti, Al, P, Si, et O.

5 En tant que film 9, par exemple, il est possible d'utiliser une feuille de résine, telle que le polypropylène et le polyéthylène, qui est résistante à une solution d'électrolyte (solution d'électrolyte organique). Il faut remarquer que le film 9 est lié sur toute la surface arrière de la partie de collecte d'électrons 31 du collecteur de courant d'électrode négative 3. Cependant, seules les portions de bord périphériques
10 peuvent être liées. Qui plus est, non seulement la surface arrière, mais également les surfaces latérales (portions de bord) du collecteur de courant d'électrode négative 3, peuvent être recouvertes.

 Le séparateur 7 peut être une feuille de cellulose ou de résine à base de polyoléfine telle que du polyéthylène ou du polypropylène poreux utilisée comme
15 séparateur pour une pile à ions lithium, par exemple. Les matériaux comprennent, outre ceux-ci, l'aramide et le polytétrafluoréthylène ayant une structure poreuse. Il est possible d'utiliser le séparateur ci-dessus imprégné par exemple d'une solution d'électrolyte (solution d'électrolyte non-aqueux, solution d'électrolyte organique) ou d'un électrolyte polymère.

20 De plus, il est possible d'utiliser le séparateur 7 avec une porosité d'environ 40 % à 90 % et une épaisseur d'environ 10 à 300 μm , de préférence d'environ 15 à 100 μm . La taille de chaque pore peut être d'environ 20 nm à 500 nm, de préférence d'environ 20 à 70 nm. En outre, il est préférable que le séparateur 7 lui-même ait un certain degré de rigidité et de résistance.

25 Concernant la solution d'électrolyte, par exemple, en tant que solution d'électrolyte non-aqueux, il est possible d'utiliser un solvant mélangé de solvant organique à base d'ester de carbonate contenant du PC (carbonate de propylène), de l'EC (carbonate d'éthylène), du DMC (carbonate de diméthyle), ou de l'EMC (carbonate d'éthyle méthyle), ou un solvant à base d'éther tel que le diméthyléther
30 d'éthylène glycol, le diméthyléther de tétraéthylène glycol, et le diméthyléther de triéthylène glycol, additionné d'un électrolyte tel que le LiPF_6 (hexafluorophosphate de lithium), le LiClO_4 (perchlorate de lithium), le LiBF_4 (tétrafluoroborate de lithium), le LiTFSI (bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium), et le LiFSI

(bis(fluorosulfonyl)imide de lithium). En tant que solution d'électrolyte aqueux, par exemple tel qu'un sel de lithium à dissoudre dans l'eau, il est possible d'utiliser le LiCl (chlorure de lithium), le LiOH (hydroxyde de lithium), le LiNO₃ (nitrate de lithium), et le CH₃COOLi (acétate de lithium), ou une solution mélangée de ceux-ci.

5 Il faut remarquer que l'électrode positive (non représentée) peut être, par exemple, un métal noble catalytiquement actif tel que le platine, l'or, l'iridium, ou le ruthénium, un oxyde de ceux-ci, ou un oxyde de métal catalytiquement actif tel que le dioxyde de manganèse catalytiquement actif présentant une grande surface spécifique, mélangé à un agent conducteur d'électricité tel que le carbone hautement
 10 conducteur et, en tant que liant, le fluorure de polyvinylidène, le polytétrafluoréthylène, le caoutchouc de styrène-butadiène, etc., et supporté sur un collecteur de courant d'électrode à air présentant une conductivité et une propriété de dispersion des gaz. Par exemple, pour ce collecteur de courant d'électrode à air, il est possible d'utiliser du papier carbone, un tissu de carbone, un tissu non-tissé de
 15 carbone, un treillis en titane, un treillis en nickel, un treillis en cuivre, un treillis en acier inoxydable, du nickel poreux (mousse métallique de nickel), et un treillis en métal dans lequel un métal hautement résistant à la corrosion tel que le nickel, le titane, ou l'acier inoxydable est utilisé. Il faut remarquer que le tissu de carbone mentionné ici fait référence à une feuille de type tissu tissé avec par exemple des
 20 fibres de carbone, et le tissu non-tissé de carbone indique des fibres de carbone en forme de feuille tissées aléatoirement les unes avec les autres. Il faut remarquer que si une solution d'électrolyte aqueux est utilisée pour la solution d'électrolyte, le collecteur de courant d'électrode à air doit également être résistant à la corrosion par la solution d'électrolyte. Il est donc possible d'utiliser de préférence, par exemple,
 25 des fibres de carbone qui présentent une conductivité élevée, sont résistantes à la corrosion à la fois par des solutions acides et alcalines, et sont légères en poids.

La Figure 4 illustre un exemple de l'électrode négative 30 dans le premier mode de réalisation et est un diagramme de l'électrode négative vue du dessus sur la Figure 2. Le collecteur de courant de l'électrode négative 3 comprend la partie de
 30 collecte d'électrons 31 positionnée sur le côté gauche sur la figure et la portion terminale 32 positionnée sur le côté droit sur la figure. La partie de collecte d'électrons 31 a la forme d'un quadrilatère d'une surface plus grande que celle de la portion terminale 32. La partie de collecte d'électrons 31 présente la couche de

matériau actif d'électrode négative 5 et le séparateur 7 empilés dans celle-ci. Dans l'électrode négative 30, une feuille de la couche de matériau actif d'électrode négative 5 qui est un lithium métal et est plus petite que la surface du collecteur de courant d'électrode négative 3 est liée sur le collecteur de courant d'électrode négative 3 qui présente une structure dans laquelle la partie de collecte d'électrons 31 et la portion terminale 32 formée par exemple d'une feuille de cuivre sont intégrées. En outre, sur la couche de matériau actif d'électrode négative 5, une portion de bord de la couche de capture de poudre fine de lithium 11 est liée à une portion liée 12 à un côté du collecteur de courant d'électrode négative par la machine de soudage par résistance. Sur cette portion est placé le séparateur 7 qui est une résine thermoplastique telle que du polyéthylène ou du polypropylène poreux souvent utilisé dans une pile à ions lithium de manière à recouvrir ces éléments. Le séparateur 7 est lié par soudage aux portions liées 73, à savoir les quatre côtés de la portion de bord périphérique, où la couche de matériau actif d'électrode négative 5 positionnée sur la surface du collecteur de courant d'électrode négative 3 et la couche de capture de poudre fine de lithium 11 ne sont pas agencées. En outre, la surface arrière de la partie de collecte d'électrons 31 du collecteur de courant d'électrode négative 3 est entièrement recouverte du film 9 (voir Figure 1). Ce film 9 est également de préférence une feuille de résine qui ne permet pas à une solution d'électrolyte de traverser et est résistante à la dégradation par une solution d'électrolyte, par exemple une feuille de résine résistante à une solution d'électrolyte organique, telle que le polypropylène ou le polyéthylène. Dans cet exemple, la couche de capture de poudre fine de lithium 11 est liée à la feuille de cuivre du collecteur de courant d'électrode négative 3 avec, par exemple, une machine à souder par points. Cette portion liée est indiquée avec la référence 12 et est une portion dans laquelle une portion de bord de la couche de capture de poudre fine de lithium 11 et la feuille de cuivre du collecteur de courant d'électrode négative 3 sont empilées l'une sur l'autre. Il faut remarquer que sur la Figure 4, la référence 13 indique une feuille de liage thermique utilisée pour souder ensemble thermiquement le séparateur 7 et la feuille de cuivre du collecteur de courant d'électrode négative 3.

Les Figures 5A et 5B indiquent un autre exemple de l'électrode négative 30 dans le premier mode de réalisation. Dans cet exemple, le séparateur 7 possède des portions liées 75 sur les deux extrémités, sur lesquelles des portions des feuilles de

liage thermique 14, 14 sont placées et liées, ainsi qu'illustré sur la Figure 5B. L'électrode négative 30 illustrée sur la Figure 5A est formée par : pliage d'un séparateur 7 illustré sur la Figure 5B le long d'un pli 7a proche du centre de celui-ci pour former un pli montagne ; réalisation d'un scellage à chaud aux portions de liage thermique 76, à savoir deux portions de bord périphérique pour donner au séparateur une forme de sac ; placement d'une seule unité de la couche de matériau actif d'électrode négative 5 et du collecteur de courant d'électrode négative 3 dans le sac ; puis soudage thermique des portions de liage thermique 76 ensemble pour fermer le sac, soudage thermique du séparateur 7 à la feuille de cuivre du collecteur de courant d'électrode négative 3, et liage des feuilles de liage thermique 14, 14 à la portion liée 77 à côté de la portion liée 75 pour fermer le sac plus hermétiquement. Dans l'électrode négative 30 ayant une telle configuration, il est possible d'obtenir les mêmes effets que ceux de l'électrode négative 30 sur la Figure 4. Il faut remarquer que la feuille de liage thermique qui est interposée entre le séparateur 7 et la feuille de cuivre du collecteur de courant d'électrode négative 3 et est utilisée pour lier ces éléments est de préférence une feuille de liage thermique à base de polypropylène modifiée à l'acide.

Deuxième mode de réalisation

En utilisant la Figure 6, une description est fournie pour une structure d'électrode au lithium protégée pour une pile lithium-air selon un deuxième mode de réalisation. Il faut remarquer que le deuxième mode de réalisation est une modification du premier mode de réalisation illustré sur les Figures 1 à 4, l'explication répétée est omise et seules les différences sont expliquées.

Une électrode au lithium protégée 1 illustrée sur la Figure 6 présente une configuration dans laquelle une portion d'ouverture 4 d'un électrolyte solide 8 de l'électrode au lithium protégée est fournie sur chaque côté de la pile. L'électrode au lithium protégée 1 dans ce deuxième mode de réalisation possède une structure dans laquelle une couche de matériau actif d'électrode négative 5, une couche de capture de poudre fine de lithium 11, un séparateur 7, un électrolyte solide, et un film stratifié de feuilles de métal 2 sont fournis sur chaque côté, supérieur et inférieur, avec un collecteur de courant d'électrode négative 3 comme frontière.

Une telle structure permet d'omettre un film 9 recouvrant la surface arrière du collecteur de courant d'électrode négative 3 et le film stratifié de feuilles de métal 2 recouvrant la surface arrière de l'électrode au lithium protégée 1, et de réduire les volumes et les poids de l'électrode au lithium protégée 1 et d'une pile lithium-air l'utilisant comparé à une structure dans laquelle la pile est scellée dans un contenant avec une surface d'une électrode à air faisant face à une surface d'une électrode au lithium protégée 1.

De plus, contrairement au matériau de recouvrement supérieur de la portion d'ouverture 4 de l'électrolyte solide 8 de l'électrode au lithium protégée 1 (correspondant au film stratifié de feuilles de métal supérieur 2), le côté opposé (correspondant au film stratifié de feuilles de métal inférieur 2) peut avoir une structure dans laquelle la couche de matériau actif d'électrode négative 5 est liée à une portion de feuille de cuivre d'un film stratifié à structure à deux couches de feuille de cuivre/résine PET, et l'électrode négative 30 est recouverte par le séparateur 7 à savoir la feuille de résine poreuse de la présente proposition. Cette configuration permet de fournir la feuille de cuivre du film stratifié de feuilles de métal 2 à savoir un matériau de recouvrement en tant que collecteur de courant d'électrode négative 3, et de réduire le nombre de parties et l'épaisseur et le poids de la pile.

20

Autres modes de réalisation

Les descriptions ci-dessus des modes de réalisation sont des exemples destinés à expliquer la structure d'électrode au lithium protégée pour la pile lithium-air selon la présente invention et ne sont pas censées limiter l'invention revendiquée dans les revendications. De plus, la configuration de chaque composant de la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et peut être modifiée de manière variée dans la portée technique décrite dans les revendications.

Par exemple, dans les modes de réalisation décrits ci-dessus, la couche de capture de poudre fine de lithium 11, la couche de matériau actif d'électrode négative 5, le collecteur de courant d'électrode négative 3, l'électrolyte solide 8, etc., n'ont pas besoin d'être rectangulaires ou carrés. La forme peut être changée pour une forme circulaire ou polygonale selon l'usage prévu. De plus, une électrode au lithium

30

protégée n'a pas nécessairement besoin de disposer d'une couche de matériau actif d'électrode négative 5, mais peut disposer de plus d'une couche de matériau actif d'électrode négative 5. En outre, l'électrode au lithium protégée n'a pas besoin d'être plate, mais peut être modifiée selon l'usage prévu. Par exemple, l'électrode au lithium protégée peut être d'une forme tridimensionnelle.

Il faut remarquer que la couche de capture de poudre fine de lithium 11 peut être une feuille formée comme de la laine en utilisant le même matériau que celui du collecteur de courant d'électrode négative 3, par exemple le cuivre, l'acier inoxydable, et le Ni. Il existe un phénomène lors duquel, quand différents métaux sont en contact les uns avec les autres, la corrosion de l'un des métaux (le métal ayant la plus grande tendance à l'ionisation) est favorisée en général en raison de la différence de tendance à l'ionisation (corrosion galvanique). Cependant, si les deux métaux sont du même matériau, il existe un avantage en ce que la dégradation de la pile peut être retardée, car aucune corrosion galvanique ne se produit. Bien qu'il soit nécessaire de lier la couche de capture de poudre fine de lithium 11 et le collecteur de courant d'électrode négative 3 ensemble au moyen d'un soudage par résistance, par exemple avec une machine à souder par points afin d'établir une conductivité électrique, il est difficile de lier ensemble différents métaux même en utilisant de tels moyens de soudage. Toutefois, si la couche de capture de poudre fine de lithium 11 et le collecteur de courant d'électrode négative 3 sont du même matériau, ils sont facilement liés, car le problème ci-dessus est éliminé. Par conséquent, il existe un avantage en ce que la productivité est améliorée.

Exemple 1

Ci-après, il est représenté ci-dessous un exemple dans lequel une expérience de charge et de décharge a été menée pour la pile lithium-air en adoptant une structure d'électrode au lithium protégée 1 selon le premier mode de réalisation.

Tout d'abord, une description est fournie pour une électrode au lithium protégée 1 (voir Figure 1 et Figure 7) utilisée dans l'Exemple 1, une électrode positive, et un procédé de fabrication d'une pile lithium-air les utilisant.

Dans cet exemple, il a été utilisé un film stratifié de feuilles de métal 2 qui comprend la couche de résine 21 constituée d'une résine de PP (polypropylène), la couche de feuille de métal 22 de feuille d'Al (aluminium), et la couche de résine 23

de résine de PET (polyéthylène téréphtalate). Une portion d'ouverture 4 a été fournie en perçant un trou de 2 centimètres carrés dans la portion centrale de ce film stratifié de feuilles de métal 2. Ensuite, un film de polypropylène modifié à l'acide perforé (portion périphérique extérieure : 3 centimètres carrés ; périphérie intérieure : 2 centimètres carrés), un électrolyte solide 8 de 2,5 centimètres carrés (LATP), et un film de polypropylène modifié à l'acide perforé (portion périphérique extérieure : 3 centimètres carrés ; périphérie intérieure : 2 centimètres carrés) ont été empilés les uns sur les autres dans cet ordre sous le film stratifié de feuilles de métal 2. Puis, les quatre côtés de l'électrolyte solide 8 ont été scellés à chaud et liés à l'aide d'une thermoscelleuse de manière à fermer la portion d'ouverture 4. Ensuite, une feuille adhésive (film de polypropylène modifié à l'acide perforé (portion périphérique extérieure : 3 centimètres carrés ; périphérie intérieure : 2 centimètres carrés)) a été insérée entre chacune des deux couches, et les quatre côtés de l'électrolyte solide 8 ont été scellés à chaud et liés au film stratifié de feuilles de métal 2 à l'aide d'une thermoscelleuse.

Parallèlement, l'électrode négative 30 (voir Figure 3) a été fabriquée à l'intérieur d'une boîte à gants sous une atmosphère d'argon. Tout d'abord, il a été préparé un collecteur de courant d'électrode négative 3 (épaisseur de feuille de cuivre : 10 μm ; taille du collecteur de courant : 3 cm x 7 cm) dans lequel un film de polypropylène modifié à l'acide a été lié à la surface arrière. Ensuite, une couche de laine de cuivre de capture de poudre fine de lithium 11 (élaborée sous la forme d'une feuille des dimensions suivantes : 1,45 cm x 2 cm ; diamètre de fibre : 0,02 mm ou moins ; et épaisseur : 2 mm ou moins) a été empilée sur une portion centrale de surface d'une portion de 3 centimètres carrés de la portion d'extrémité. La portion de bord sur le côté terminal du collecteur de courant d'électrode négative 3 et un côté de la couche de capture de poudre fine de lithium 11 ont été liés à l'aide d'une machine de soudage par micro-points, et ont ensuite été recouverts d'un séparateur de résine de polypropylène 7 pour une pile à ions lithium. Les quatre côtés des portions de bord ont été scellés thermiquement et liés à une portion où le polypropylène de la surface arrière du collecteur de courant d'électrode négative 3 a été lié, et l'électrode négative 30 a ainsi été formée intégralement (Figure 7 et Figure 8). Il faut remarquer que sur les Figures 1 à 3 et sur la Figure 6, la référence 12 indique une portion liée où la couche de capture de poudre fine de lithium 11 et la feuille de cuivre du collecteur

de courant d'électrode négative 3 sont soudées avec, par exemple, une machine de soudage par points.

Le film stratifié de feuilles de métal supérieur 2, l'électrode négative 30, et le film stratifié de feuilles de métal inférieur 2 (sans la portion d'ouverture d'électrolyte solide 4) ont été empilés les uns sur les autres de sorte que l'électrolyte solide 8 et la couche de matériau actif d'électrode négative 5 sur le collecteur de courant d'électrode négative 3 ont été situés aux positions correspondantes. Ensuite, trois côtés de la portion périphérique ont été scellés à chaud et liés à l'aide d'une thermoscelleuse. De plus, 1 ml de solution d'électrolyte non-aqueux (4 M (mol/l) LiFSI/EGDME) a été injecté par le côté non lié restant à l'intérieur de l'électrode au lithium protégée. Ensuite, après avoir laissé sortir le gaz intérieur, le côté restant de la portion de bord (portion terminale 32 du collecteur de courant d'électrode négative 3) a finalement été lié avec une thermoscelleuse et fermé. L'électrode au lithium protégée 1 sur la Figure 3 a ainsi été fabriquée.

Il faut remarquer que le LATP (LICGC fabriqué par OHARA INC.) a été utilisé comme électrolyte solide. En outre, le séparateur utilisé pour la pile à ions lithium a été fabriqué à partir d'une résine de polypropylène et avait une épaisseur de 25 μm , un diamètre de pore moyen de 0,03 μm ou moins, une porosité de 44 %, et une perméabilité de 450 s/100 cc.

Ensuite, une électrode positive (non illustrée) a été fabriquée. Tout d'abord, 0,8 g de MnO_2 (surface spécifique d'environ 300 m^2/g) en tant que catalyseur d'électrode positive, 0,1 g de noir de Ketjen (surface spécifique d'environ 800 m^2/g) en tant qu'agent conducteur d'électricité, et 0,1 g de polytétrafluoréthylène (PTFE) en tant que liant ont été préparés. Ceux-ci, additionnés de 5 ml d'éthanol en tant que dispersant, ont été mélangés dans un mortier en agate pour créer un matériau d'électrode positive.

Puis, le matériau d'électrode positive a été divisé en deux portions égales qui ont été agencées sur les deux surfaces d'une portion de liaison par compression de treillis de Ti ayant intégralement une unité d'une portion de liaison par compression de 2,5 x 2,5 cm^2 et une portion terminale de 1 x 5,5 cm^2 , puis liées par compression avec une force de 20 kN. Le produit obtenu a été séché naturellement pendant 24 heures pour préparer une structure d'électrode positive. Ensuite, une pile lithium-air a été fabriquée avec l'électrode au lithium protégée 1 et l'électrode positive se

faisant face l'une à l'autre. La solution d'électrolyte aqueux sur le côté d'électrode positive utilisé était un liquide mélangé de LiOH et de LiCl. Il a été préparé une solution d'électrolyte aqueux dans laquelle 1,5 M (mol/L) de solution aqueuse de LiOH et 10 M (mol/L) de solution aqueuse de LiCl ont été mélangés dans un rapport de 1 : 1 de sorte que le pH était de 10 ou moins. Il faut remarquer qu'afin de retenir la solution d'électrolyte aqueux, 1,5 ml de la solution ont été déposés sur la feuille de polyacrylamide de 3 centimètres carrés et agencés entre l'électrode au lithium protégée 1 et l'électrode positive.

La Figure 9 et la Figure 10 illustrent une électrode négative 30 utilisée pour établir des comparaisons de performance avec l'électrode négative 30 illustrée sur la Figure 7 et la Figure 8. La Figure 9 est une vue en plan et la Figure 10 est une vue de dessous de l'électrode négative 30. Comme pour l'électrode négative 30 illustrée sur la Figure 9 et la Figure 10, les éléments ayant les mêmes fonctions que celles illustrées sur la Figure 7 et la Figure 8 reçoivent les mêmes références, et les explications répétitives sont omises. L'électrode négative 30 illustrée sur la Figure 9 et la Figure 10 diffère de l'électrode négative 30 illustrée sur la Figure 7 et la Figure 8 uniquement en ce qu'elle ne comprend pas la couche de capture de poudre fine de lithium 11.

Ci-après, une description est fournie pour un test de décharge et de charge dans l'Exemple 1.

Tout d'abord, la pile lithium-air fabriquée ainsi que décrit ci-dessus a été chargée pendant cinq heures à 4 mA (ce qui correspond à une densité de courant de 2 mA/cm² en termes de surface de laine de cuivre) pour être ajustée à une capacité d'électrode négative correspondant à 20 mAh. La Figure 11 illustre un résultat du changement de tension à une température de 25 °C quand la charge et la décharge ont été répétées pendant une heure à 4 mA (ce qui correspond à une densité de courant de 2 mA/cm² en termes de la surface de laine de cuivre), la même valeur que ci-dessus, qui a été mesuré avec HJ1001SD8 fabriqué par Hokuto Denko Corporation. En conséquence, la décharge a été arrêtée au quinzième cycle dans l'exemple comparatif illustré sur la Figure 9 et la Figure 10, tandis qu'en revanche la charge et la décharge se sont poursuivies pendant 56 cycles dans l'Exemple 1 illustré sur la Figure 7 et la Figure 8, ce qui signifie que la propriété de cycle de charge et de décharge a été améliorée.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation ci-dessus décrits et représentés, à partir desquels on pourra prévoir d'autres modes et d'autres formes de réalisation, sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

Liste des références

	1	électrode au lithium protégée
	2	film stratifié de feuilles de métal
	3	collecteur de courant d'électrode négative
5	4	portion d'ouverture
	5	couche de matériau actif d'électrode négative
	7	séparateur
	8	électrolyte solide
	9	film
10	10	matériau de thermoscellage (feuille de liage thermique)
	11	couche de capture de poudre fine de lithium
	12	portion liée
	13	matériau de thermoscellage (feuille de liage thermique)
	14	matériau de thermoscellage (feuille de liage thermique)
15	21	couche de résine
	22	couche de feuille de métal
	23	couche de résine
	24	couche de résine
	30	électrode négative
20	31	partie de collecte d'électrons
	32	portion terminale
	73	portion liée
	74	portion non liée
	75	portion liée
25	76	portion de liage thermique
	77	portion liée

REVENDICATIONS

1. Structure d'électrode au lithium protégée pour une pile lithium-air, comprenant :
un collecteur de courant d'électrode négative (3) ;
une couche de matériau actif d'électrode négative (5) qui est constituée d'un lithium
métal, un alliage contenant principalement du lithium, ou un composé contenant
5 principalement du lithium et qui est empilée sur le collecteur de courant d'électrode
négative (3) ; et
un séparateur (7) empilé sur la couche de matériau actif d'électrode négative (5),
dans lequel
la couche de matériau actif d'électrode négative (5) est scellée par le séparateur (7) et
10 le collecteur de courant d'électrode négative (3), et
une couche de capture de la poudre fine de lithium (11) qui capture la poudre fine de
lithium métal produite pendant la charge et la décharge est fournie entre la couche de
matériau actif d'électrode négative (5) et le séparateur (7), et présente une
conductivité électrique au moyen d'un liage d'un côté de la couche de capture de la
15 poudre fine de lithium (11).
2. Structure d'électrode au lithium protégée pour une pile lithium-air selon la
revendication 1, dans laquelle
la couche de capture de poudre fine de lithium (11) est une mousse conductrice ou un
20 corps formé de fibres de métal.
3. Structure d'électrode au lithium protégée pour une pile lithium-air selon la
revendication 1 ou 2, dans laquelle
la couche de capture de poudre fine de lithium (11) est constituée du même matériau
25 que celle du collecteur de courant d'électrode négative (3).
4. Structure d'électrode au lithium protégée pour une pile lithium-air selon la
revendication 2, dans laquelle
le corps formé de fibres de métal est un tissu ou un corps formé de type laine ou de
30 type feutre.

5. Structure d'électrode au lithium protégée pour une pile lithium-air selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle
le séparateur (7) est lié au collecteur de courant d'électrode négative (3) à une portion de bord périphérique de la couche de matériau actif d'électrode négative (5).

5

6. Structure d'électrode au lithium protégée pour une pile lithium-air selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle
le collecteur de courant d'électrode négative (3) a une forme de feuille ou de plaque, la couche de matériau actif d'électrode négative (5) est agencée sur une surface du collecteur de courant d'électrode négative (3), et
une autre surface du collecteur de courant d'électrode négative (3) est recouverte d'une substance présentant une non-conductance des ions lithium.

10

7. Structure d'électrode au lithium protégée pour une pile lithium-air selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle
la couche de matériau actif d'électrode négative (5) est empilée sur une surface du collecteur de courant d'électrode négative (3) de manière à recouvrir une surface plus faible que la surface du collecteur de courant d'électrode négative (3).

15

FIG.1

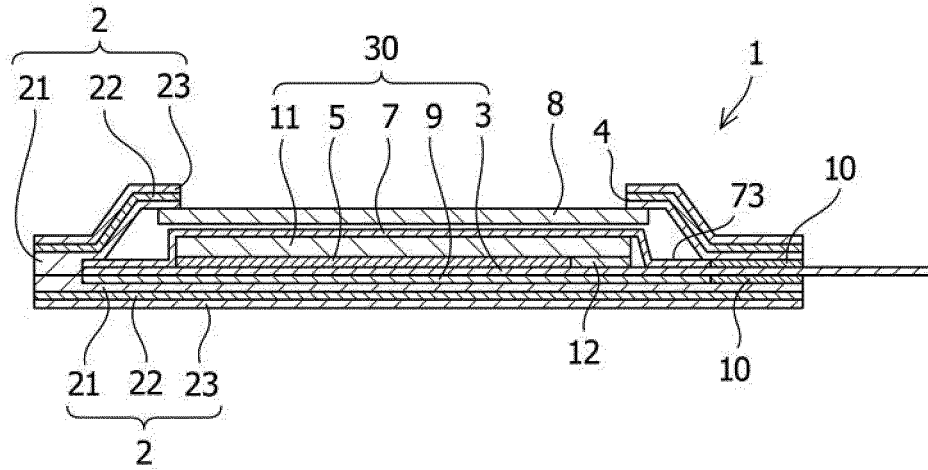


FIG.2

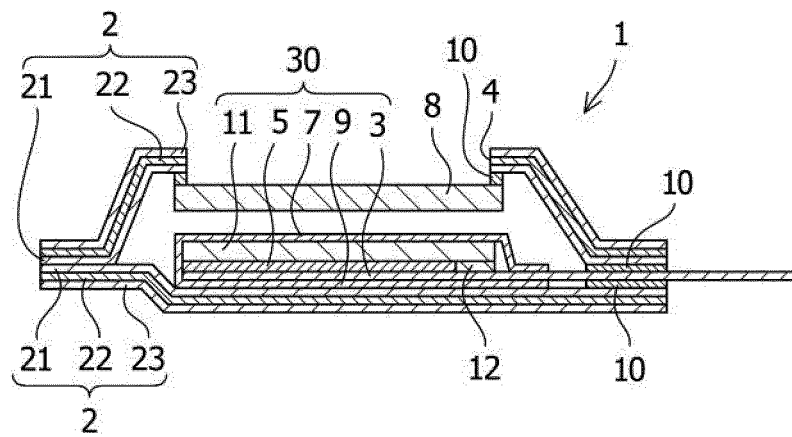


FIG.3

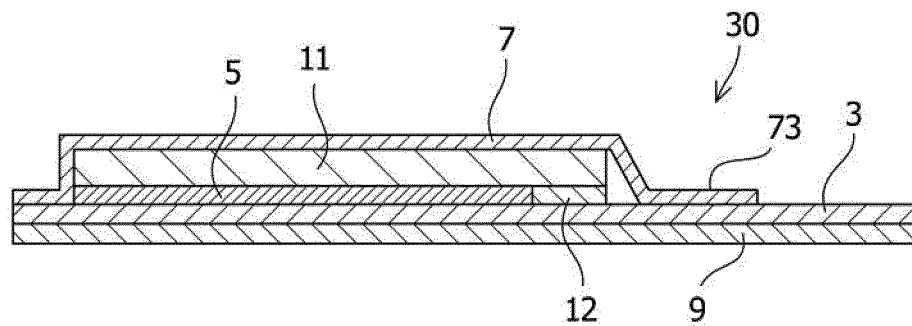


FIG.4

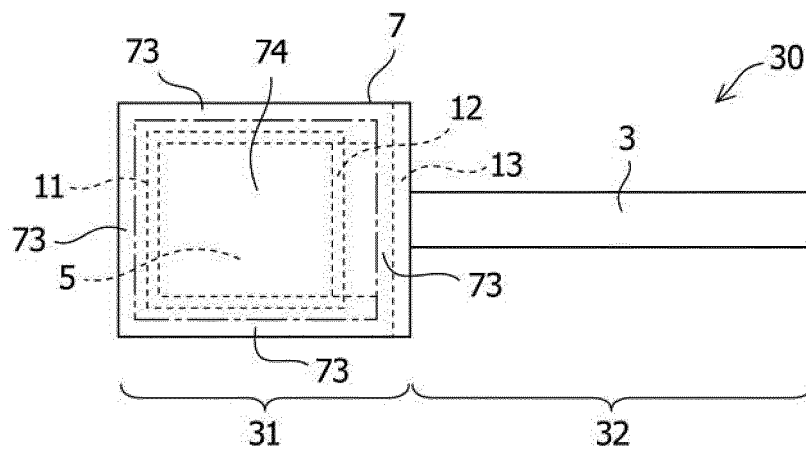


FIG.5A

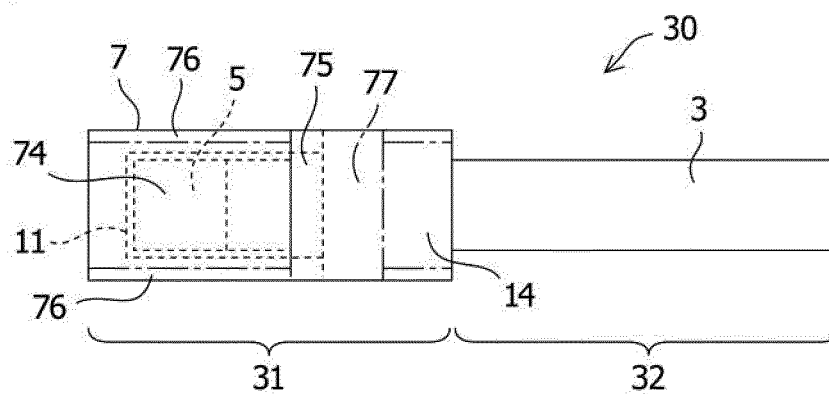


FIG.5B

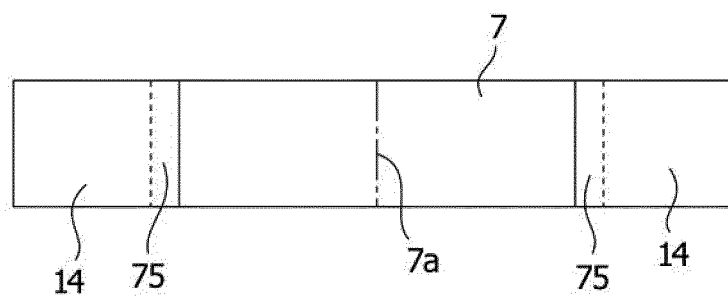


FIG.6

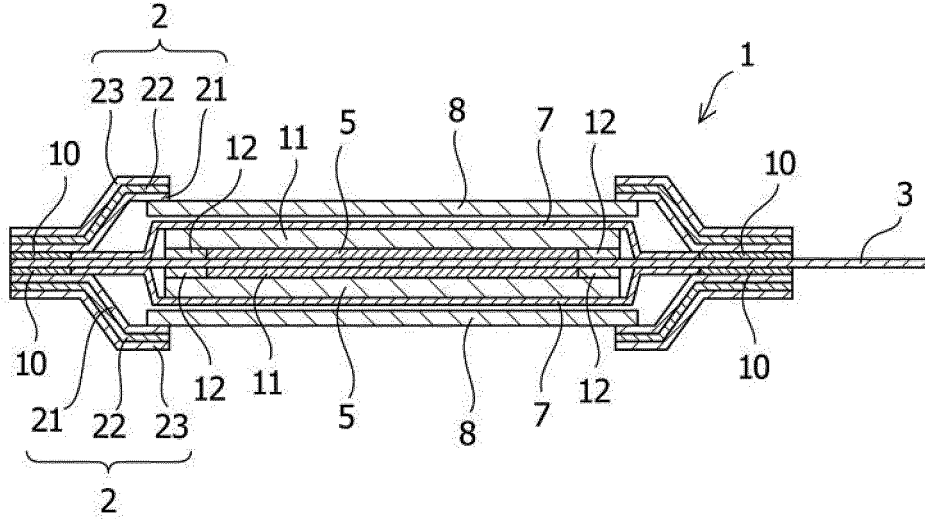


FIG.7

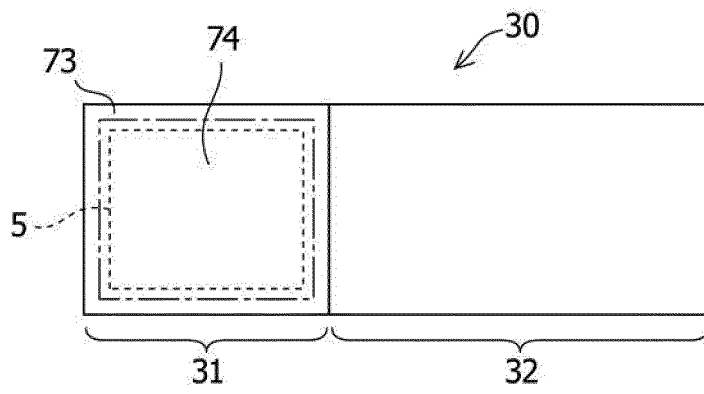


FIG.8

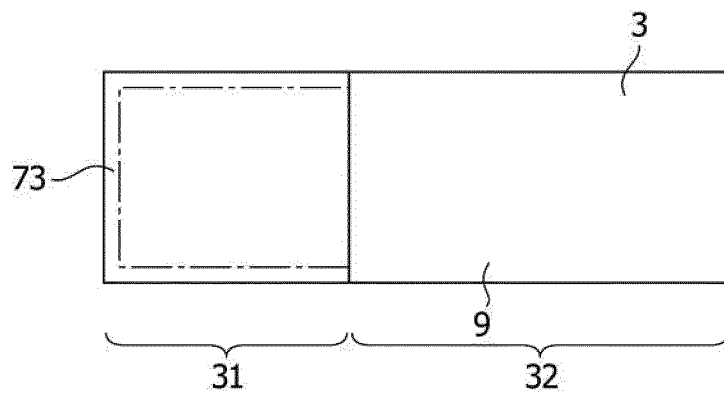


FIG.9

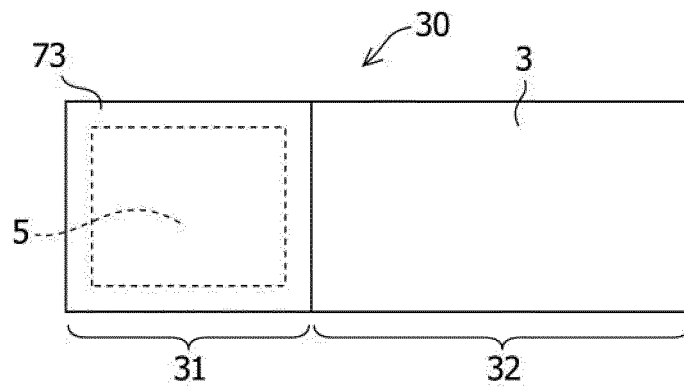


FIG.10

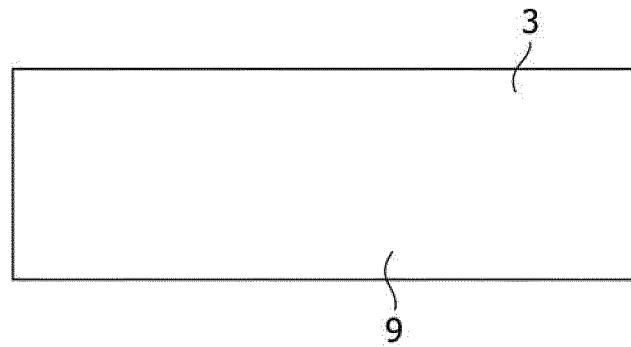
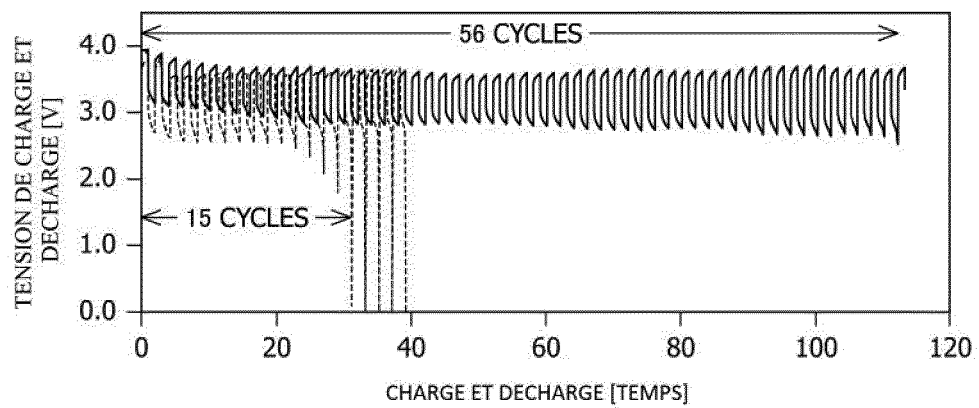


FIG.11



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

US2016301078 (ZHAMU ARUNA [US] ET AL.) 13 octobre 2016 (2016-10-13)

JP2017027735 (SUZUKI MOTOR CORP) 2 février 2017 (2017-02-02)

* cf. traduction machine jointe *

JP2016009522 (SUZUKI MOTOR CORP) 18 janvier 2016 (2016-01-18)

* cf. traduction machine jointe *

FR2950737 (ELECTRICITE DE FRANCE [FR]; ACCUMULATEURS FIXES [FR]; INST
POLYTECHNIQUE BORDEAUX [FR]) 1 avril 2011 (2011-04-01)

US2015372358 (IZUMI HIROAKI [JP] ET AL.) 24 décembre 2015 (2015-12-24)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT