

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 janvier 2012 (26.01.2012)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/010766 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01G 39/00 (2006.01) **H01M 2/16** (2006.01)
C02F 1/469 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/051602

(22) Date de dépôt international :
6 juillet 2011 (06.07.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1056066 23 juillet 2010 (23.07.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
UNIVERSITE PAUL VERLAINE METZ [FR/FR]; Ile
du Saulcy, F-57000 Metz (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LECUIRE, Jean-Marie** [FR/FR]; 14 rue du Cimetière, F-57420 Coin
Les Cuvry (FR). **SEGHIR, Sakina** [FR/FR]; 3 rue Barral,
F-57000 Metz (FR). **BOULANGER, Clotilde** [FR/FR];
14 rue du Cimetière, F-57420 Coin Les Cuvry (FR).
DILIBERTO, Sébastien [FR/FR]; 24 rue du Chanoine
Pierron, F-54600 Villers Les Nancy (FR). **LOPEZ, José**
[FR/FR]; 72 rue de Metz, F-57120 Rombas (FR).

(74) Mandataire : **BRUNGARD, Yves**; Novagraaf
Technologies, 11 rue Graham Bell, F-57070 Metz (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, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : WALL FOR SEPARATING ELECTROLYTES FOR THE SELECTIVE TRANSFER OF CATIONS THROUGH THE WALL, AND ASSOCIATED MANUFACTURING METHOD AND TRANSFER METHOD

(54) Titre : PAROI DE SÉPARATION D'ÉLECTROLYTES POUR LE TRANSFERT SÉLECTIF DE CATIONS À TRAVERS LA PAROI, PROCÉDÉ DE FABRICATION ET PROCÉDÉ DE TRANSFERT

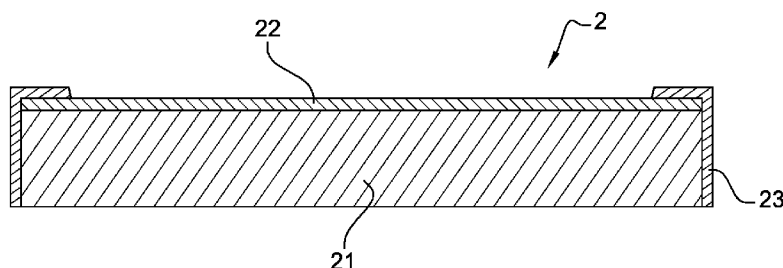


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a wall for separating electrolytes, comprising an active layer (22) made of a material capable of developing intercalation and deintercalation reactions for the selective transfer of cations through the wall, and a supporting layer (21) which is made of a porous material and used as carrier for the active layer (22). A method for selectively transferring cations uses such a transfer wall (2). According to a method for manufacturing such a transfer wall (2), a solution including an active material in the form of a powder, a binder, and a solvent is prepared, and then the surface of a supporting layer (21) made of a porous material is coated with said solution and the solvent is evaporated.

(57) Abrégé : Une paroi de séparation d'électrolytes comporte une couche active (22) d'un matériau apte à développer des réactions d'intercalation

[Suite sur la page suivante]



WO 2012/010766 A1



Publiée :

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

et de désintercalation pour le transfert sélectif de cations à travers la paroi et une couche de support (21) dans un matériau poreux servant de support à la couche active (22). Un procédé de transfert sélectif de cations utilise une telle paroi de transfert (2). Selon un procédé de fabrication d'une telle paroi de transfert (2), on prépare une solution comprenant un matériau actif sous forme de poudre, un liant et un solvant, puis on enduit la surface d'une couche de support (21) en matériau poreux avec ladite solution et on fait évaporer le solvant.

Paroi de séparation d'électrolytes pour le transfert
sélectif de cations à travers la paroi, procédé de
fabrication et procédé de transfert.

DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne une paroi de séparation d'électrolytes pour le transfert sélectif de cations à travers la paroi, un procédé de fabrication de ladite paroi et un procédé de transfert sélectif de cations à travers ladite paroi. L'invention concerne en outre un procédé de type électrolytique assurant un transport de cations, au travers d'une paroi adaptée, depuis une première solution d'électrolyte contenant une ou plusieurs catégories d'ions de même charge ou de charge différente, vers une deuxième solution électrolytique.

TECHNIQUE ANTÉRIEURE

On connaît déjà un procédé de ce type utilisant comme paroi de séparation une paroi formée de chalcogénures à cluster de molybdène, notamment les phases Mo_6X_8 appelées phases de Chevrel, décrit dans la demande de brevet internationale WO 2009/007598. Ce procédé a fait également l'objet des publications suivantes :

- Electrochemical reactions of reversible intercalation in Chevrel compounds for cationic transfer - Principle and application on Co^{2+} ion ; S. Seghir, C. Boulanger, S. Diliberto, J.M. Lecuire, M. Potel, O. Merdrignac-Conanec ; dans Electrochemistry Communications, 10, 2008, 1505-1508.
- Selective transfer of cations between two electrolytes using the intercalation properties of Chevrel phases ; S. Seghir, C. Boulanger, S. Diliberto, M. Potel, J-M. Lecuire ; dans Electrochimica Acta, 55, 2010, 1097-1106.

Ces documents exposent que des cations peuvent être

transportés à travers la paroi en matériau de formule Mo_6X_8 (avec $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) dénommé Phases de Chevrel où se produisent des systèmes d'oxydoréduction réversibles du type :

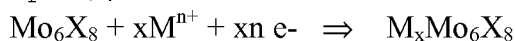


x étant un nombre variant typiquement entre 0 et 4.

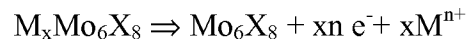
Ces systèmes sont diversifiés par la nature du cation M^{n+} , du chalcogène X et de la stœchiométrie x du ternaire.

10 Dans un montage expérimental mettant en œuvre le procédé de transfert sélectif, la paroi de transfert est placée entre deux compartiments comportant respectivement une électrode en titane platiné qui fonctionne en anode et une électrode en inox qui fonctionne en cathode. Le
15 premier compartiment contient un premier électrolyte qui contient différents cations d'un effluent à traiter. Le deuxième compartiment contient un deuxième électrolyte destiné à recevoir les cations sélectionnés.

Un courant électrique continu est établi entre
20 l'anode et la cathode. Dans le fonctionnement électrochimique global de l'ensemble des deux compartiments, il se produit l'intercalation du cation à l'interface $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ / premier électrolyte (effluent à traiter, mélange des cations M^{n+} , M'^{n+} , M''^{n+} différents
25 entre eux par exemple), selon :



La désintercalation de ce même cation M^{n+} à l'interface $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ / deuxième électrolyte (solution de valorisation de M^{n+} par exemple) s'effectue réciproquement
30 selon



La mobilité du cation métallique dans la phase de Chevrel permet ainsi le transfert du cation M^{n+} désolvaté
35 d'un milieu à l'autre sans transfert d'aucune autre espèce chimique de l'un ou de l'autre des compartiments.

Une paroi de transfert sous forme de pastille est

obtenue par frittage à chaud d'un mélange de poudre de composition adaptée à la stœchiométrie du matériau désiré. On obtient ainsi des disques de matière active d'une épaisseur de 2 à 5 millimètres.

5 Les essais avec des parois composées de phases sélénisées et sulfurées ont montré qu'en particulier les cations des métaux suivants peuvent être transférées d'un électrolyte à l'autre : fer, manganèse, cobalt, nickel chrome, cuivre, zinc, cadmium. Les limites de densités de
10 courant obtenues sont comprises entre 10 et 20 A/m², avec des rendements faradiques supérieurs à 90%, voire supérieurs à 98%, et une très bonne sélectivité.

Les essais ont aussi démontré que la limite de vitesse de transfert augmentait avec la diminution de
15 l'épaisseur de la paroi. Cependant, la résistance mécanique nécessaire de la paroi limite la diminution de son épaisseur.

Par ailleurs, le transfert de lithium n'a pas pu être obtenu avec de telles parois. Or, le lithium est de
20 plus en plus sollicité industriellement, en particulier pour les batteries de véhicules électriques.

OBJECTIFS DE L'INVENTION

L'invention vise donc à fournir une paroi de transfert sélectif permettant une bonne vitesse de
25 transfert et avec un choix élargi de cations transférables.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Avec ces objectifs en vue, l'invention a pour objet une paroi de séparation d'électrolytes comportant une
30 couche active étanche d'un matériau apte à développer des réactions d'intercalation et de désintercalation pour le transfert sélectif de cations à travers la paroi, caractérisée en ce qu'elle comporte une couche de support constituée d'un matériau poreux servant de support à la
35 couche active.

Les inventeurs ont réussi à réaliser une paroi avec un support poreux qui apporte la résistance mécanique et une couche active dont l'épaisseur peut être très réduite. Ils ont constaté que le support poreux ne
5 faisait pas obstacle aux réactions électrochimiques qui se produisent au niveau de la couche active. En diminuant l'épaisseur de la couche active, la vitesse de transfert atteinte est largement supérieure à la limite de vitesse selon l'art antérieur, ce qui est l'un des objectifs de
10 l'invention.

Le matériau poreux est choisi par exemple parmi la mullite, la silice, la fibre de verre, le quartz ou une céramique. Ces matériaux présentent les qualités nécessaires pour remplir le rôle de la paroi, à savoir la
15 résistance mécanique, la résistance aux produits contenus dans les électrolytes et la porosité.

La porosité du matériau poreux est comprise par exemple entre 0,4 et 0,6. Cette valeur exprime le taux de matière par rapport au volume occupé. Elle constitue un
20 bon compromis entre le volume de l'électrolyte présent dans le support poreux et la résistance mécanique dudit support.

De manière particulière, le matériau de la couche active est un matériau binaire ou ternaire se comportant
25 en réseau hôte et ayant des propriétés d'accueil réversible de cations selon une réaction d'oxydoréduction. Les inventeurs ont constaté que les phases de Chevrel ne sont pas les seuls matériaux qui peuvent développer des réactions
30 d'intercalation/désintercalation pour former une paroi de transfert sélectif, mais plus généralement des réseaux hôtes qui sont stables et où se produisent des réactions d'oxydoréduction.

Le matériau de la couche active est par exemple un
35 chalcogénure métallique.

De manière particulière, le chalcogénure métallique

est un chalcogénure à cluster de molybdène ($\text{Mo}_n\text{X}_{n+2}$ ou $\text{M}_x\text{Mo}_n\text{X}_{n+2}$), X étant un chalcogène pris parmi S (Soufre), Se (Sélénium) ou Te (Tellure), et M étant un métal. Le nombre n est choisi par exemple parmi 1 ; 1,5 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ou 9.

Selon une autre composition, le matériau de la couche active est un composé de lithium et d'un métal sous forme d'oxyde, de phosphate ou de fluorure ou d'une combinaison de ces formes, le métal étant choisi parmi le nickel, le cobalt, le fer, le manganèse, le vanadium, le titane ou le chrome. On constate que ces matériaux sont aptes à développer des réactions d'intercalation et de désintercalation, et de transférer des cations de manière sélective, en particulier le lithium.

Selon un procédé de fabrication de la paroi de transfert, on prépare une solution comprenant un matériau actif sous forme de poudre, un liant et un solvant, puis on enduit la surface d'une couche de support en matériau poreux avec ladite solution et on fait évaporer le solvant pour former une couche active étanche sur la couche de support.

On constate que la couche active obtenue est étanche, ce qui garantit que les électrolytes ne se mélangent pas quand la paroi les sépare. De plus, malgré la formulation initiale en poudre, la couche active est conductrice électriquement, ce qui montre que les grains sont en contact les uns avec les autres et ce qui permet que les réactions d'oxydoréduction se développent sur toute la surface de la couche active. La couche obtenue est très fine, conformément à l'objectif fixé au départ.

Le liant est par exemple du poly(fluorure de vinylidène).

Le solvant est par exemple de la 1-méthyl-2-pyrrolidone.

Le résultat est déjà satisfaisant lorsque le matériau en poudre est présent dans une proportion de 80%

en masse hors le solvant.

Le matériau en poudre a par exemple une granulométrie comprise entre 30 et 100 μm .

Selon un perfectionnement, la solution comporte en
5 outre du graphite en poudre. Celui-ci permet de compléter la conductivité électrique de la couche active.

Selon un perfectionnement, on polit la couche active jusqu'à faire apparaître la couche de support à travers la couche active. On diminue ainsi l'épaisseur de
10 la couche active. Malgré cette diminution, l'étanchéité est préservée et le rendement de la paroi n'est pas affecté. On constate une augmentation de la valeur limite de la densité de courant électrique.

L'invention a aussi pour objet un procédé
15 d'extraction sélective de cations par transfert électrochimique caractérisé en ce qu'on utilise comme paroi de séparation des électrolytes une paroi de transfert telle que décrite précédemment, et on assure un transfert des cations à travers ladite paroi de transfert
20 en générant une différence de potentiel entre d'une part le premier électrolyte, et d'autre part le deuxième électrolyte ou la dite paroi de transfert, de manière à provoquer une intercalation des cations dans la paroi de transfert du côté du premier électrolyte, une diffusion
25 des cations dans celle-ci, puis leur désintercalation dans le deuxième électrolyte.

Selon d'autres caractéristiques :

- au moins un des électrolytes est non aqueux. Les électrolytes peuvent être différents entre les
30 compartiments, notamment par différenciation de la nature des sels de fond, par le niveau d'acidité, par la présence de complexants, par la nature des solvants notamment solvants non aqueux organiques ou minéraux tels que par exemple DMSO, DMF, liquides ioniques,
35 électrolytes solides, etc..
- la paroi de transfert est raccordée électriquement à un

appareil de mesure du potentiel entre la dite paroi et des électrodes de référence situées respectivement dans chaque électrolyte et on ajuste en conséquence le potentiel appliqué entre les dits électrolytes.

- 5 - la différence de potentiel est générée entre le premier électrolyte et la paroi de transfert, et la désintercalation des cations du côté du deuxième électrolyte est une désintercalation chimique par un oxydant chimique dans le deuxième électrolyte.
- 10 - on assure une succession de transferts de cations à travers des parois de transfert disposées successivement entre des électrolytes d'extrémité, et avec un ou des électrolytes intermédiaires entre les différentes parois de transfert.
- 15 - le métal transféré est électrodéposé sur la cathode.
- au moins deux parois de transfert de nature différente séparent le premier compartiment de compartiments respectifs en parallèle pour des transferts sélectifs de différents cations avec électrolyses modulées
- 20 d'intercalation spécifiques sur chacune des parois de transfert engagées. Les transferts vers des compartiments séparés permettent la récupération simultanée spécifique de chacun des métaux, par exemple pour une solution source contenant des ions Cobalt et
- 25 Lithium avec utilisation d'une couche active en Mo_6S_8 pour le transfert du cobalt et une seconde en LiMn_2O_4 sélective du transfert du lithium.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

- 30 L'invention sera mieux comprise et d'autres particularités et avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, la description faisant référence aux dessins annexés parmi lesquels :
- la figure 1 est une vue en coupe d'une paroi de
- 35 transfert conforme à l'invention ;

- la figure 2 est un graphique d'analyse par diffraction de rayons X du matériau poreux pour la fabrication d'une paroi selon la figure 1 ;
- les figures 3 et 4 sont des vues schématiques d'un montage d'essai pour vérifier la porosité ou l'étanchéité de la paroi de la figure 1 ;
- la figure 5 est un schéma de principe du dispositif,
- la figure 6 illustre une disposition utilisant plusieurs compartiments et parois de transfert en série ;
- la figure 7 illustre une disposition utilisant plusieurs compartiments et parois de transfert en parallèle.

DESCRIPTION DETAILLÉE

15

Une paroi de transfert sous forme de pastille 2 conforme à l'invention est formée d'un support poreux 21 sur lequel une fine couche active 22 est déposée. La fabrication de pastilles étanches est effectuée en une première phase de fabrication du support poreux 21, et une deuxième phase d'application de la couche active 22 sur le support 21.

Elaboration du support poreux

Le support poreux 21 peut se trouver dans le commerce en mullite, en quartz ou en céramique. A titre d'exemple, un mode de réalisation est détaillé ci-après, qui est issu du protocole donné par l'article de Garcia-Gabaldon et coll. sur la fabrication de membranes céramiques à base de kaolin et d'alumine développant une porosité modulable pour leur application en tant que membrane de séparation en électrochimie : *Effect of porosity on the effective electrical conductivity of different ceramic membranes used as separators in electrochemical reactors, Journal of Membranes Sciences* 280 (2006) 536-544.

Le protocole est le suivant : dans un premier temps un mélange prévu pour 5 g de matériau est constitué de :

- 2,52 g de Kaolin (silicate d'aluminium hydraté $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$,
- 5 - 3,80 g d'Alumine Al_2O_3
- 1 g de fécule de pomme de terre commerciale.

Le mélange des poudres est homogénéisé dans un mortier en porcelaine puis mouillé avec un volume minimal d'acétone pour éviter la formation d'agréats. Ce mélange
10 est séché à l'air libre durant 14 h. La poudre obtenue est ensuite rebroyée manuellement au mortier durant 10 min puis par fraction d'environ 1 g, elle est mise en forme de pastille par pressage dans une matrice de 25 mm de diamètre sous une pression de 2 tonnes pendant 5 min.
15 Les pastilles compactées forment un disque de 1 mm d'épaisseur. Les échantillons sont soumis à deux traitements thermiques successifs.

Un premier chauffage à 300°C permet l'oxydation à l'air de la fécule de pomme de terre. Ce liant organique
20 est éliminé en 1 heure et crée ainsi la porosité. Un traitement supplémentaire à 1100°C durant 8 à 24 heures permet d'assurer une tenue mécanique satisfaisante. Après ce traitement thermique, on obtient des disques de 24 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. La surface est de 4,5
25 cm^2 .

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur la pastille poreuse (Figure 2). Le spectre enregistré montre l'absence d'impuretés ainsi que la formation d'une phase d'alumine et d'une phase de
30 mullite.

L'évaluation de la porosité de la pastille a été testée à l'aide de papier pH et d'acide nitrique HNO_3 de la manière suivante représentée sur le schéma de la figure 3 : le virage du papier pH a permis de confirmer
35 une bonne porosité de la pastille. Les contrôles de porosité donnent des valeurs moyennes de 0,553 en volume

pour des teneurs initiales de 10% en fécule et de 0,501 pour des teneurs de 5%.

Elaboration de la couche active

La deuxième phase de la fabrication de la pastille
5 consiste en l'enduction physique d'une face du support poreux 21. Dans l'exemple qui est montré, l'enduction est réalisée avec une suspension de phase de Chevrel, de formule Mo_6X_8 , avec X étant un chalcogène, dans un solvant volatil. L'électrode de travail est préparée à partir de
10 composés pulvérulents Mo_6S_8 ou Mo_6Se_8 qui constitue la masse active. Une addition de poly(fluorure de vinylidène), appelé aussi PVDF, joue le rôle de liant.

La phase Mo_6Se_8 est issue d'une synthèse céramique à partir du mélange $\text{Mo}^\circ + 2 \text{MoSe}_2$ homogénéisé et compressé à
15 froid en cylindre à une pression de 250MPa, effectuée en creuset de Molybdène scellé au four à arc, sous pression partielle d'argon, puis chauffé pendant 50h à 1300°C. Le même traitement de broyage tamisage à 50 μm est également appliqué à ce composé.

20 La pureté des poudres synthétisées est vérifiée par leur diagramme de diffraction des Rayons X obtenu sur un diffractomètre.

La synthèse de la phase de Chevrel à base de soufre est réalisé par l'intermédiaire d'une phase
25 ternaire avec un métal intermédiaire tel que par exemple du $\text{Cu}_3\text{Mo}_6\text{S}_8$. La synthèse de ce composé ternaire est effectuée en ampoule de silice scellée sous vide à 1000°C durant 50h. Le mélange initial est constitué de poudres micrométriques de Cu, MoS_2 et Mo homogénéisé dans un
30 broyeur à boules pendant 30 minutes et compressé à froid sous une pression de 250 MPa.

La poudre de molybdène est désoxydée sous courant d'hydrogène à 1000°C durant 3h et la poudre de MoS_2 est préparée en ampoule scellée de silice par chauffage
35 progressif du mélange stoechiométrique des éléments

jusqu'à 800°C.

La granulométrie des produits pulvérulents engagés est comprise dans une gamme de 30 à 100 micromètres.

La phase Mo_6Se_8 est issue d'une synthèse céramique à partir du mélange $\text{Mo} + 2\text{MoSe}_2$ homogénéisé et compressé à froid en cylindre à une pression de 250 MPa, effectuée en creuset de molybdène scellé au four à arc, sous pression partielle d'argon, puis chauffé pendant 50h à 1300°C. La pureté des produits de réaction obtenus est vérifiée par leur diagramme de diffraction des Rayons X obtenu sur un diffractomètre.

Application de la couche active sur support poreux par enduction

Cas de la matrice en phase de Chevrel

Une suspension constituée de 95% de phases de Chevrel en poudre et 5% de PVDF est formée dans de la 1-méthyl-2-pyrrolidone, appelée NMP par la suite, à raison de 0,1 g de la phase Mo_6X_8 solide, 0,005 g de PVDF dispersé dans 1 mL de NMP. L'ensemble est soumis à une agitation durant 2 heures.

A l'aide d'une pipette pasteur, on place quelques gouttes de la suspension de Mo_6X_8 NMP-PVDF sur la surface du disque de support poreux pour recouvrir le plus uniformément toute la surface. Ensuite l'ensemble est mis à l'étuve pendant 1h pour éliminer le solvant NMP. Dans ces conditions, le film de Mo_6S_8 ou Mo_6Se_8 résultant est adhérent à la surface du disque avec des épaisseurs de l'ordre de 80 μm . De plus les tests d'étanchéité conformément à la figure 4 confirment la bonne occlusion des pores du disque poreux, du fait que le papier pH ne vire pas. Des tests de conductance électrique démontrent un bon contact électrique entre les grains.

Des techniques d'enduction sur le principe répartition par centrifugation (spin-coating) ont été également pratiquées. Elles conduisent à des revêtements

de même configuration que précédemment.

Pour la synthèse de la phase binaire Mo_6S_8 , on procède à la désintercalation chimique du cuivre par voie électrochimique après la réalisation de l'enduction.

5 **Cas de la matrice oxyde de type $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$**

Selon un autre exemple, la paroi est fabriquée avec comme matériau actif une matrice répondant à la formule générale $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$, dans lequel y et z sont des entiers, par exemple à titre non limitatif Li_xCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiV_3O_8 ,
10 LiNiO_2 ou LiMnO_2 . Le matériau actif peut aussi comporter un mélange de métaux M. Le principe d'élaboration reste une enduction du support poreux par une suspension de $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$.

La solution d'enduction est préparée à partir d'un
15 mélange pulvérulent $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ qui constitue le matériau actif à 80% en masse, de PVDF à 10% qui joue le rôle de liant et de carbone à 10% qui assure la conductivité électrique. Le mélange est homogénéisé intimement dans un mortier.

20 Une suspension est réalisée dans de la 1-méthyl-2-pyrrolidone avec une agitation durant 2 heures à raison de 0,2 grammes de mélange de poudre pour 1 ml de NMP.

A l'aide d'une pipette pasteur, on place quelques gouttes de la suspension de $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ NMP-PVDF sur la surface
25 du disque de support poreux pour recouvrir le plus uniformément toute la surface. Cette opération peut également être faite dans une technique de répartition par centrifugation. Ensuite l'ensemble est mis à l'étuve pendant 1h pour éliminer le solvant NMP. Dans ces
30 conditions le film d'oxyde résultant est adhérent à la surface du disque avec des épaisseurs de l'ordre de 80 μm . De plus, les tests d'étanchéités confirment la bonne occlusion des pores du disque poreux. Des tests de conductance électrique démontrent un bon comportement
35 électrique du film.

Quel que soit le type de matrice, pour suivre les potentiels d'interface, il est nécessaire de mettre en place un contact électrique autour de la pastille à l'aide de laque de graphite 23. On badigeonne le contour de la pastille et on déborde sur la face de la couche active 22.

Procédé de transfert sélectif

Le schéma de la figure 5 montre un dispositif pour mettre en œuvre un procédé de transfert sélectif utilisant des parois de transfert selon l'invention. Le dispositif comporte une cuve 1 comportant deux compartiments 11 et 12, adaptés pour recevoir un électrolyte et séparés par une cloison de séparation 13 dans laquelle est placée une paroi de transfert 2 constituée d'une pastille 2 en forme de disque, montée dans la cloison 13 de manière étanche.

Le dispositif comporte aussi une anode A1 placée dans le premier compartiment 11 et une cathode C2 placée dans le deuxième compartiment 12. Une différence de potentiel ΔE peut être appliquée entre l'anode A1 et la cathode C2 par des moyens connus en soi, afin d'imposer et de contrôler un courant i entre les électrolytes E1 et E2.

La couche active 22 est placée du côté du premier compartiment 11, même si le système fonctionne aussi lorsqu'elle est du côté du deuxième compartiment 12. Un système de contact mobile à ressort 44 assure une connexion électrique avec le contour de la pastille 2 recouvert de laque de graphite, et permet de relier celle-ci à un appareil de contrôle, adapté notamment pour mesurer le potentiel d'interface E_{i1} , E_{i2} de la pastille par rapport à des électrodes de référence 33, 34 disposées respectivement dans chaque compartiment 11, 12 de la cuve 1, comme illustré figure 5.

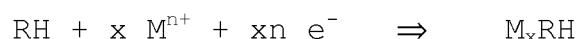
La mise en œuvre du dispositif s'effectue

typiquement de la manière suivante :

On remplit les compartiments 11 et 12 avec l'électrolyte souhaité, par exemple, et de manière nullement limitative, 100 ml Na_2SO_4 0,5 M + $\text{M}_{(i)}\text{SO}_4$ comme premier électrolyte E1 dans le premier compartiment 11, et 100 ml Na_2SO_4 0,5 M comme deuxième électrolyte E2 dans le deuxième compartiment 12, avec $\text{M}_{(i)}$ étant un ou plusieurs cations métalliques que l'on souhaite séparer. On place l'anode A1 dans le premier compartiment 11 et la cathode C2 dans le deuxième compartiment 12, et on relie le contact 44 de la pastille avec des moyens de contrôle potentiométrique, raccordés aux électrodes de référence 33, 34 plongées dans les électrolytes E1 et E2. On peut ainsi contrôler les potentiels d'interface et ajuster en conséquence le potentiel global ΔE appliqué entre l'anode A1 et la cathode C2, de manière à obtenir une densité de courant rapportée à la surface opérationnelle de la paroi de transfert 2, ou de l'ensemble des parois de transfert disposées en parallèle, comprise par exemple entre 2 et 200 A/m^2 .

Un régime intensiostatique global est établi entre l'anode A1 et la cathode C2. Nommons RH, pour réseau hôte, le matériau de la couche active 22. Dans le fonctionnement électrochimique global de l'ensemble des deux compartiments, l'électrolyte E1 étant une solution d'origine à traiter comportant un mélange des cations de différents métaux et de charges identiques ou différentes, M^{n+} , M'^{n+} , $\text{M}''^{n'+}$ par exemple, et l'électrolyte E2 étant une solution de valorisation du métal M, il se produit :

- l'intercalation du cation M^{n+} à l'interface de la couche active 22 avec l'électrolyte E1, selon :



- la désintercalation de ce même cation à l'interface de la couche active 22 avec l'électrolyte E2 (solution de valorisation de M^{n+} par exemple), qui s'effectue

réciproquement selon



La mobilité du cation métallique dans le réseau hôte permet ainsi le transfert du cation M^{n+} désolvaté d'un milieu à l'autre sans transfert d'aucune autre espèce chimique de l'un ou de l'autre des compartiments.

On notera encore de manière générale que les électrolytes placés dans les deux compartiments 11, 12 comportant l'anode A1 et la cathode C2 peuvent être différents, notamment par la nature des sels de fond, par le niveau d'acidité, par la présence de complexants, par la nature des solvants, notamment solvants non aqueux organiques ou minéraux (DMSO, DMF, liquides ioniques, électrolytes solides, etc.). On peut ainsi par exemple effectuer un transfert ionique d'un milieu sulfate à un milieu chlorure sans diffusion du dit milieu.

Dans la variante de la figure 6, la cuve comporte trois compartiments. Les deux compartiments extrêmes 11', 12' sont équivalents aux compartiments 11 et 12 de l'exemple représenté figure 1. Un compartiment supplémentaire 15, contenant un électrolyte E3 est situé entre les deux compartiments 11' et 12' et séparé de ceux-ci par des cloisons de séparation 13', 13" comportant chacune une ou des parois de transfert 2', 2" selon l'invention. Ces parois de transfert 2', 2" peuvent être de même nature, pour simplement accroître la sélectivité du transfert du compartiment 11' au compartiment 12'. Elles peuvent aussi être de nature différente, et être gérées de manière différente par un contrôle spécifique des potentiels appliqués entre les divers compartiments par exemple, pour effectuer une séparation de différents cations. Par exemple, on peut transférer deux types de cations du compartiment 11' au compartiment 15, et un seul du compartiment 15 au compartiment 12'. Diverses combinaisons de pastilles et de paramètres de transferts peuvent ainsi être utilisées

pour effectuer des séparations et traitements divers souhaités.

Dans le cas de la variante de la figure 6, le ou les électrolytes intermédiaires E3 peuvent aussi être
5 identiques ou différents de l'un ou des deux électrolytes E1 ou E2.

Dans une autre variante, illustrée par la figure 7, la cuve comporte trois compartiments. Le compartiment central 11" est équivalent au premier compartiment 11 de
10 l'exemple représenté figure 2. Le compartiment de gauche 12" est équivalent au deuxième compartiment 12 de l'exemple représenté figure 2. Un compartiment supplémentaire 16, contenant un électrolyte E3 est situé à droite du premier compartiment et séparé de celui-ci
15 par une cloison de séparation 13"" comportant une ou plusieurs parois de transfert 2"" selon l'invention. Ces parois de transfert 2"" sont de nature différente selon la cloison de séparation 13, 13"", pour transférer sélectivement un cation spécifique pour chaque
20 compartiment. Par exemple le premier électrolyte E1 est une solution source contenant des ions cobalt et lithium. La première paroi de transfert 2, entre le premier et le deuxième compartiment 11", 12", a un matériau actif en Mo_6S_8 pour le transfert sélectif du cobalt, tandis que la
25 deuxième paroi de transfert 2"", entre le premier et le troisième compartiment 11", 16, a un matériau actif en LiMn_2O_4 pour le transfert sélectif simultané du lithium. Le premier compartiment 11" comporte une anode A1" de manière à créer un courant de transfert entre ladite
30 anode A1" et une cathode C2" dans le deuxième compartiment, et un autre courant de transfert entre ladite anode A1" et une cathode C3 dans le troisième compartiment 16.

Exemple 1

Une pastille poreuse 21 recouverte d'une couche active 22 à base de phase de Chevrel sulfurée est utilisée comme paroi de transfert 2, telle que décrite précédemment, dans un montage conforme à la figure 5. Le transfert de cations entre le premier compartiment 11 contenant le premier électrolyte E1 (solution de cation M^{2+} 0,1 M en milieu Na_2SO_4 0,1 M, H_2SO_4 0,1 M) et le deuxième compartiment 12 contenant le deuxième électrolyte E2 de valorisation à 0,1 M de Na_2SO_4 , et 0,1 M de H_2SO_4 a été étudié pour les deux types de pastilles à base respectivement de Mo_6S_8 et de Mo_6Se_8 , et à différentes densités de courant. L'étude s'est attachée à vérifier pour différents cations M^{n+} les rendements faradiques des transferts, à déterminer les conditions limites pour des pastilles poreuses de Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 et à évaluer la limite de densité de courant. Le procédé de transfert repose sur un conditionnement préalable avec une quantité de cation intercalé estimé à partir de la masse Mo_6X_8 déposé pour une stœchiométrie de $M_{x/2}Mo_6X_8$. Les tableaux 1 et 2 montrent les résultats obtenus pour un matériau actif respectivement Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 .

Mo_6S_8						
Métal M	Co	Ni	Cd	Zn	Mn	In
Rendement Faradique de transfert(%)	98	90	98	96	92	Pas de transfert
Densité de courant limite (A/m ²)	70	70	70	70	70	Pas de transfert

Tableau 1.

Mo_6Se_8						
Métal M	Co	Ni	Cd	Zn	Mn	In
Rendement Faradique de transfert(%)	Pas de transfert	Pas de transfert	99	97	94	97
Densité de courant limite (A/m ²)	Pas de transfert	Pas de transfert	70	70	70	70

Tableau 2.

On constate que les rendements faradiques sont intéressants en étant supérieurs à 90% et que les densités de courant sont très supérieures à celles de l'art antérieur (de l'ordre de 16 A/m²).

- 5 Pour la phase sulfurée, le transfert quantitatif s'établit à des vitesses entre $2 \cdot 10^{-2}$ mol/h/m² à faible densité de courant (3,2 A/m²) et 3 mol/h/m² à forte densité de courant (70 A/m²). Cette dernière valeur apparaît comme une vitesse limite pour des épaisseurs de
- 10 jonction en Mo₆S₈ estimées à 80 µm. Concernant la pastille à matériau actif Mo₆Se₈, les vitesses de transfert dans ces phases séléniées se situent dans un même ordre de grandeur que pour la phase sulfurée : soit $5 \cdot 10^{-2}$ mol/h/m² pour 3,2 A/m² et 4 mol/h/m² pour 70 A/m² uniquement pour
- 15 les cations Cd²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ et In³⁺. Les tableaux 3 et 4 suivants précisent pour chaque élément les vitesses de transfert pour une densité de courant de 70 A/m².

Mo₆S₈								
Métal M	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	In ³⁺
Vitesse de transfert (mol/h/m ²)	1,32	1,11	1,65	3,07	1,43	3,89	4,15	0

Tableau 3.

20

Mo₆Se₈								
Métal M	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	In ³⁺
Vitesse de transfert (mol/h/m ²)	0	0	0	3,43	4,17	3,23	2,08	4,08

Tableau 4.

Sélectivité

- 25 Dans le procédé de transfert sélectif des cations, le premier électrolyte E1 contient un mélange de cations dont seul un type est transféré à travers la paroi. La sélectivité découle du fait que pendant l'opération d'électrolyse, la tension appliquée entre les deux faces

de la couche active 22 ne permet l'intercalation et la désintercalation que d'un type de cations. Pour transférer les autres cations, il faudrait appliquer un potentiel plus élevé, ce qui n'est pas le but du procédé.

5 Le type de cation qui est transféré a un potentiel d'intercalation minimal et un potentiel de désintercalation maximal qui sont exprimés par rapport au potentiel de référence donné par une électrode au calomel saturée (ECS).

10 Des expérimentations de transfert ont été exécutées pour des mélanges synthétiques de cations tels que : Co/Ni, Cd/Zn, Cd/Ni, Zn/Mn, Cd/Co, Co/Fe, Ni/Fe et Cd/Co/Ni.

Dans les exemples suivants, réalisés à partir de
15 mélanges de deux cations équimolaires (0,1 M), la sélectivité du transfert est exprimée par un taux de sélectivité de transfert du cation M^{n+} représenté par le rapport $M_t^{n+} / \Sigma M_{it}^{n+}$ de la quantité de cations transférés M_t^{n+} pour l'espèce considérée à la somme des cations
20 transférés de toute espèce M_{it}^{n+} dans le compartiment 2, par exemple $Co_t / (Co_t + Ni_t)$ pour le mélange $Co^{2+} + Ni^{2+}$.

Ce rapport est donc d'autant plus proche de 100% que la sélectivité est grande et prend une valeur de 50% si aucune sélectivité ne se développe.

25 Les tableaux 5 et 6 récapitulent les taux de sélectivité obtenus pour les différents mélanges à différentes densité de courant. Les valeurs indiquées pour les différentes densités de courant correspondent à la moyenne des taux de sélectivité obtenus à chaque heure
30 pendant l'électrolyse de 1 à 7 heures.

Mélanges		Matériau actif de la paroi de transfert : Mo_6S_8			
Cation transféré	Autres cations	Potentiel intercalation minimal (mV/ECS)	Potentiel désintercalation maximal (mV/ECS)	Densité de courant 3,2 A/m ² (%)	Densité de courant 70 A/m ² (%)
Cd	Zn	-592	-327	93	93
Co	Ni	-624	-250	99	99

Cd	Ni	-582	-278	70	78
Zn	Mn	-814	-196	57	60
Cd	Co	-585	-373	47	89
Co	Fe	-751	-175	60	59
Ni	Fe	-756	-118	49	53
Cd	Co/Ni	-660	-250	63	77
In	Cd/Zn	/	/	/	/

Tableau 5.

Mélanges		Matériau actif de la paroi de transfert : Mo_6Se_8			
Cation transféré	Autres cations	Potentiel intercalation minimal (mV/ECS)	Potentiel désintercalation maximal (mV/ECS)	Densité de courant 3,2 A/m ²	Densité de courant 70 A/m ²
Cd	Zn	-603	-153	100	100
Co	Ni	/	/	/	/
Cd	Ni	-582	-200	100	100
Zn	Mn	-741	-345	93	98
Cd	Co	-647	-180	100	100
Co	Fe	/	/	/	/
Ni	Fe	/	/	/	/
Cd	Co/Ni	-656	-166	100	100
In	Cd/Zn	-540	-340	52	60

Tableau 6.

5 On constate que le taux de sélectivité dépend de la densité de courant. La sélectivité est élevée pour des densités de courant fortes induisant ainsi des vitesses de transfert élevées. La nature de la couche active 22 de la paroi joue un rôle important dans le transfert sélectif de cation. La sélectivité du transfert de Cd^{2+} ou de Zn^{2+} en présence de Ni^{2+} est vraiment améliorée jusqu'à 99% en utilisant une matrice sélénée. La même observation peut être faite dans le cas de Cd^{2+} dans le mélange Cd/Co. La sélectivité n'est pas affectée par la faible épaisseur de la couche active 22.

Exemple 2

Dans cet exemple, la couche active 22 est réalisée avec le matériau LiCoO_2 avec une épaisseur d'environ 80 μm . Un tel matériau est exploité par exemple dans

l'électrode positive des batteries Lithium ions. Le premier électrolyte est une solution aqueuse Li^+ à 1 M en milieu Na_2SO_4 1M. Le deuxième électrolyte qui sert de solution de valorisation est une solution aqueuse de Na_2SO_4 à 1M. Les résultats sont présentés dans le tableau 7.

Densité de courant (A/m ²)	4	8	12	16	32	41
Rendement faradique de transfert (%)	98	99	98	99	99	41
Vitesse de transfert (mol/h/m ²)	0,14	0,2	0,41	0,6	1,21	0,82

Tableau 7.

Exemple 3

Cet exemple est similaire à l'exemple 2, hormis que le deuxième électrolyte qui sert de solution de valorisation est une solution d'un solvant en carbonate de propylène et de tétrabutyl ammonium perchlorate. L'anode est en titane platiné et la cathode en inox. Les résultats sont présentés dans le tableau 8.

	LiCoO₂ sur support poreux à 10 A/m²
Rendement faradique de transfert (%)	75
Vitesse de transfert (mol/h/m ²)	0,401

Tableau 8.

Exemple 4

A partir d'un film élaboré par dépôt de Mo_6S_8 -PVDF sur une pastille poreuse selon le protocole présenté ci-dessus, on élimine l'excès de matériau du film par polissage manuel, par une abrasion au disque SiC de granulométrie 2400 durant quelques secondes jusqu'à

apparition de la coloration du support poreux. Ainsi, on ne laisse la partie des matériaux de transfert que dans les pores. Cette opération pratiquée et testée de la même manière que les expérimentations précédentes se signale
 5 par des performances de transfert nettement plus avantageuses, avec une densité de courant applicable d'environ 80 A/m², plus grande que précédemment, sans perturbation des rendements faradiques.

10 **Exemple 5 : transfert de Li⁺ à partir d'un électrolyte mixte Li₂SO₄ et CoSO₄**

Dans cet exemple la couche active est réalisée avec le matériau LiMn₂O₄ avec une épaisseur d'environ 80 µm. Le premier électrolyte est une solution aqueuse contenant les cations Li⁺ (1M) et Co²⁺ (0.5M) en milieu sulfate. Le
 15 deuxième électrolyte qui sert de solution de valorisation est une solution de Na₂SO₄ à une concentration de 1M. Les résultats sont présentés dans le tableau 9.

	LiMn₂O₄ sur support poreux			
Densité de courant (A/m ²)	40	70	90	110
Rendement faradique de transfert de lithium (%)	94	96	97	98
Vitesse de transfert du lithium (mol/h/m ²)	1,43	2,24	3,06	3,67

REVENDICATIONS

1. Paroi de séparation d'électrolytes comportant
5 une couche active (22) étanche d'un matériau apte à développer des réactions d'intercalation et de désintercalation pour le transfert sélectif de cations à travers la paroi, caractérisée en ce qu'elle comporte une couche de support (21) constituée d'un matériau poreux
10 servant de support à la couche active (22).

2. Paroi selon la revendication 1, dans laquelle le matériau poreux (21) est choisi parmi la mullite, la silice, la fibre de verre, le quartz ou une céramique.

3. Paroi selon la revendication 1, dans laquelle la
15 porosité du matériau poreux (21) est comprise entre 0,4 et 0,6.

4. Paroi selon la revendication 1, dans laquelle le matériau de la couche active (22) est un matériau binaire ou ternaire se comportant en réseau hôte et ayant des
20 propriétés d'accueil réversible de cations selon une réaction d'oxydoréduction.

5. Paroi selon la revendication 4, dans laquelle le matériau de la couche active (22) est un chalcogénure métallique.

25 6. Paroi selon la revendication 5, dans laquelle le chalcogénure métallique est un chalcogénure à cluster de molybdène ($\text{Mo}_n\text{X}_{n+2}$ ou $\text{M}_x\text{Mo}_n\text{X}_{n+2}$).

7. Paroi selon la revendication 4, dans laquelle le
30 matériau de la couche active (22) est un composé de lithium et d'un métal sous forme d'oxyde, de phosphate ou de fluorure ou d'une combinaison de ces formes, le métal étant choisi parmi le nickel, le cobalt, le fer, le manganèse, le vanadium, le titane ou le chrome.

8. Procédé de fabrication d'une paroi selon l'une
35 des revendications 1 à 7, selon lequel on prépare une solution comprenant un matériau actif sous forme de

poudre, un liant et un solvant, puis on enduit la surface d'une couche de support (21) en matériau poreux avec ladite solution et on fait évaporer le solvant pour former une couche active (22) étanche sur la couche de support (21).

9. Procédé selon la revendication 8, selon lequel le liant est du poly(fluorure de vinylidène).

10. Procédé selon la revendication 8, selon lequel le solvant est de la 1-méthyl-2-pyrrolidone.

11. Procédé selon la revendication 8, selon lequel le matériau en poudre est présent dans une proportion de 80% en masse hors le solvant.

12. Procédé selon la revendication 8, selon lequel le matériau en poudre a une granulométrie comprise entre 30 et 100 μm .

13. Procédé selon la revendication 8, selon lequel la solution comporte en outre du graphite en poudre.

14. Procédé selon la revendication 8, selon lequel on polit la couche active (22) jusqu'à faire apparaître la couche de support (21) à travers la couche active (22).

15. Procédé d'extraction sélective de cations par transfert électrochimique caractérisé en ce qu'on utilise comme paroi de séparation des électrolytes, une paroi de transfert (2) selon l'une des revendication 1 à 7, et on assure un transfert des cations à travers la dite paroi de transfert (2) en générant une différence de potentiel (ΔE) entre d'une part le premier électrolyte (E1), et d'autre part le deuxième électrolyte (E2) ou ladite paroi de transfert (2), de manière à provoquer une intercalation des cations dans la paroi de transfert (2) du côté du premier électrolyte, une diffusion des cations dans celle-ci, puis leur désintercalation dans le deuxième électrolyte (E2).

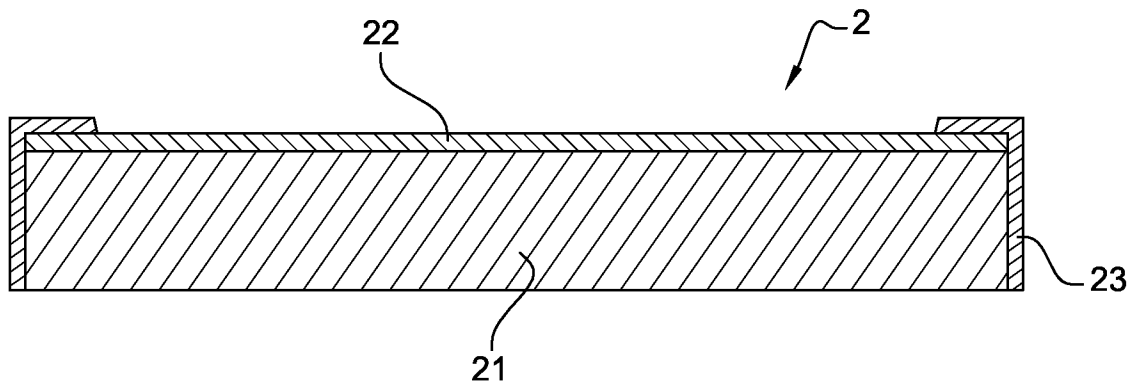
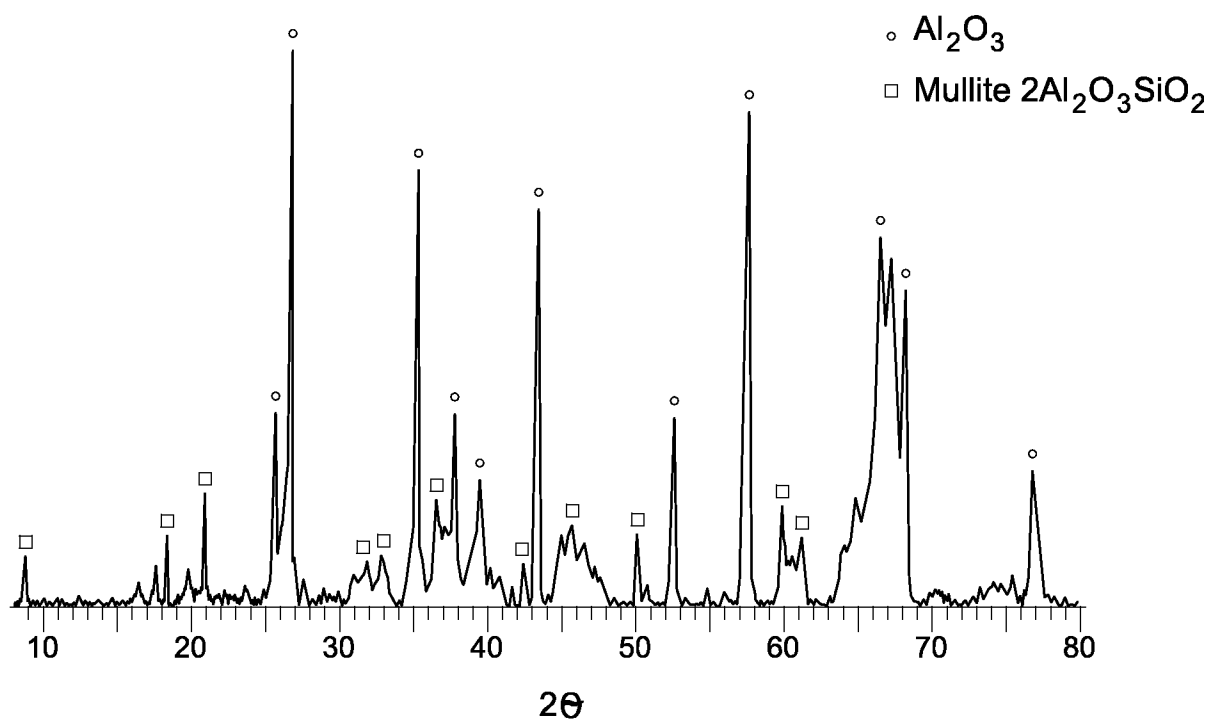
16. Procédé selon la revendication 15, selon lequel au moins un des électrolytes (E1, E2) est non aqueux.

17. Procédé selon la revendication 15, selon lequel la paroi de transfert (2) est raccordée électriquement à un appareil de mesure du potentiel entre la dite paroi et des électrodes de référence (33, 34) situées
5 respectivement dans chaque électrolyte (E1, E2) et on ajuste en conséquence le potentiel appliqué entre lesdits électrolytes (E1, E2).

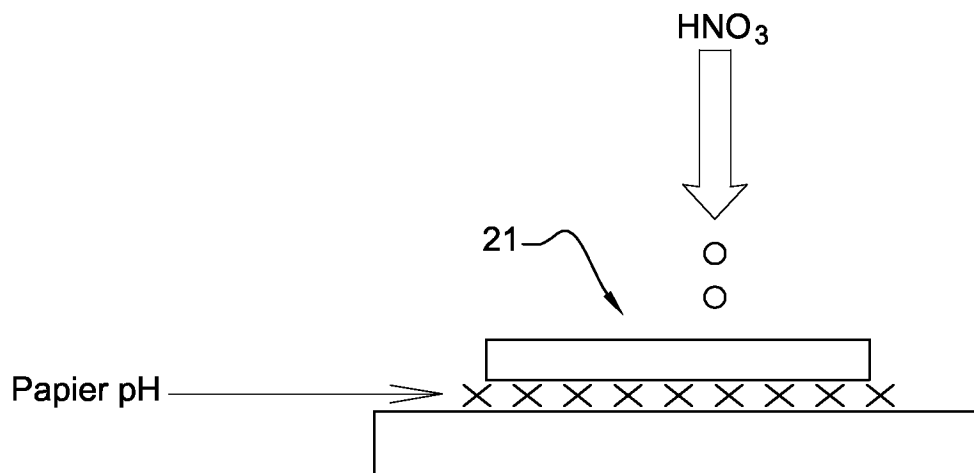
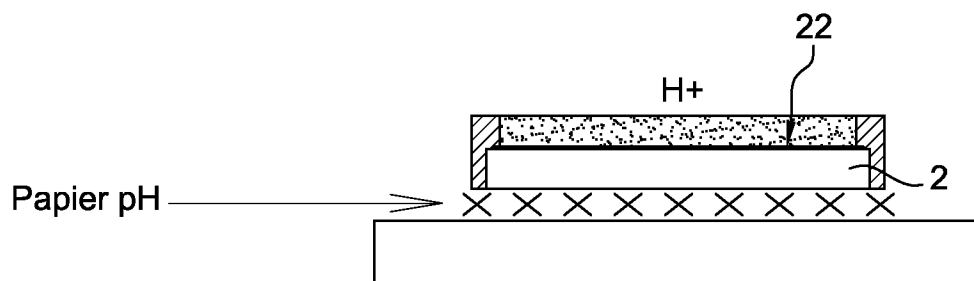
18. Procédé selon la revendication 15, selon lequel la différence de potentiel (ΔE) est générée entre le
10 premier électrolyte (E1) et la paroi de transfert (2), et la désintercalation des cations du côté du deuxième électrolyte (E2) est une désintercalation chimique par un oxydant chimique dans le deuxième électrolyte.

19. Procédé selon la revendication 1, selon lequel
15 on assure une succession de transferts de cations à travers des parois de transfert (2) disposées successivement entre des électrolytes d'extrémité (E1, E2), et avec un ou des électrolytes intermédiaires (E3) entre les différentes parois de transfert.

1/4

**Fig. 1****Fig. 2**

2 / 4

**Fig. 3****Fig. 4**

3 / 4

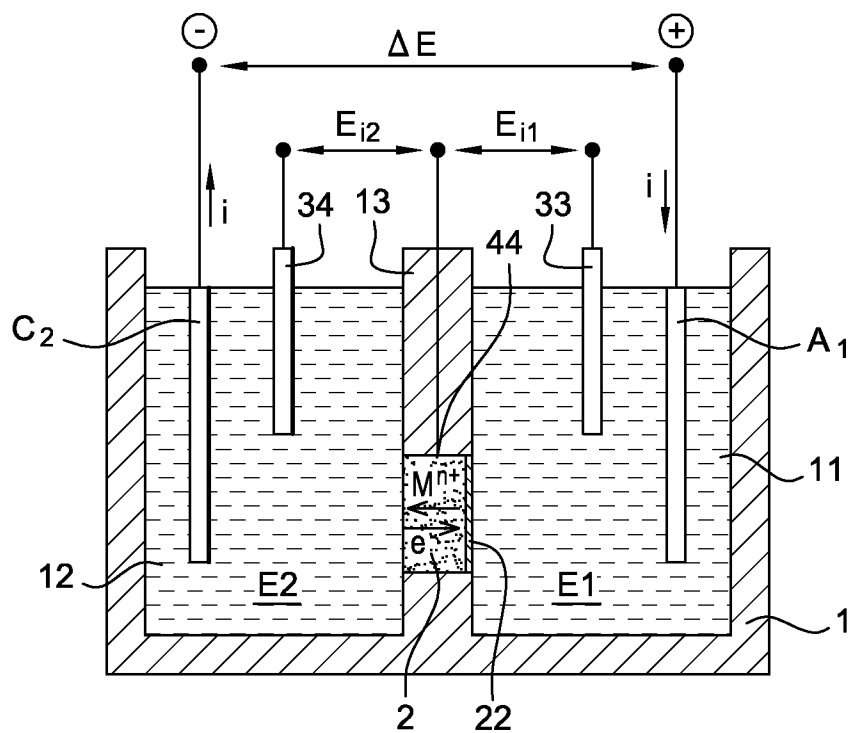


Fig. 5

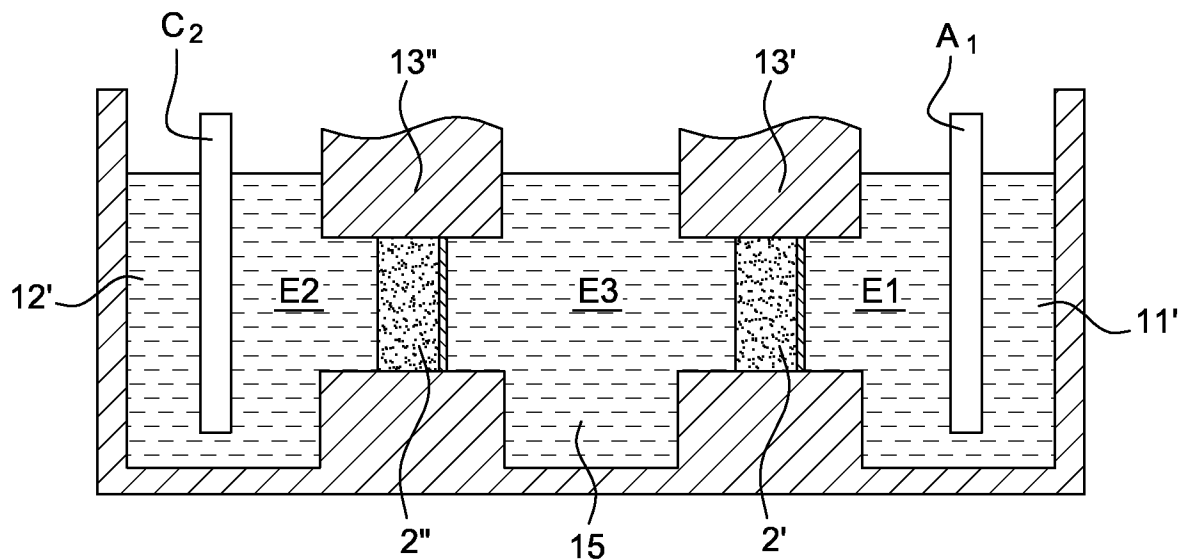


Fig. 6

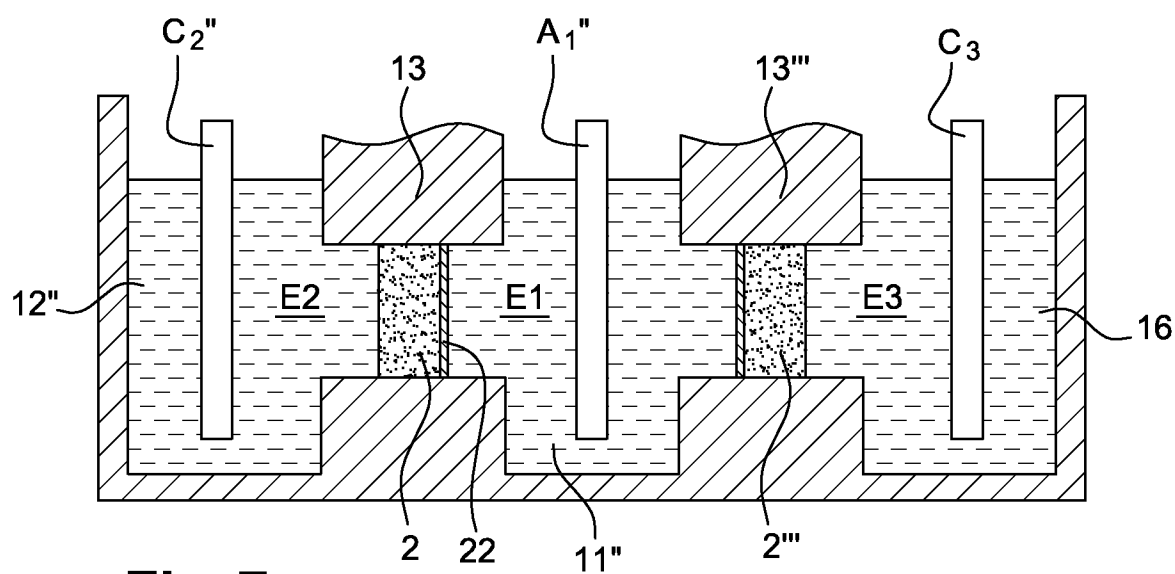


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2011/051602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01G39/00 C02F1/469 H01M2/16
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G C02F 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 practical, search terms used)

EPO-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 2006/008700 A1 (HYUN HANG YONG) 12 January 2006 (2006-01-12)	1,3,4, 7-13
Y	page 3, paragraphs 28,35 page 4, paragraph 45	5,6
Y	----- FR 2 918 079 A1 (UNIVERSITE PAUL VERLAINE) 2 January 2009 (2009-01-02) page 21; claims 1-19 -----	5,6



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 document 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

31 August 2011

Date of mailing of the international search report

07/09/2011

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

Martins Lopes, Luis

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/051602

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2006008700	A1	12-01-2006	BR	PI0511309 A		04-12-2007
			EP	1782489 A1		09-05-2007
			JP	2008503049 A		31-01-2008
			JP	2011138780 A		14-07-2011
			WO	2006004366 A1		12-01-2006
			RU	2336602 C1		20-10-2008

FR 2918079	A1	02-01-2009	AT	491054 T		15-12-2010
			CA	2722656 A1		15-01-2009
			CN	101815813 A		25-08-2010
			EP	2167708 A1		31-03-2010
			ES	2357469 T3		26-04-2011
			WO	2009007598 A1		15-01-2009
			JP	2010532818 A		14-10-2010
			US	2010252442 A1		07-10-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/051602

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C01G39/00 C02F1/469 H01M2/16
ADD.

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)
C01G C02F 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 2006/008700 A1 (HYUN HANG YONG) 12 janvier 2006 (2006-01-12)	1,3,4, 7-13
Y	page 3, alinéas 28,35 page 4, alinéa 45	5,6
Y	FR 2 918 079 A1 (UNIVERSITE PAUL VERLAINE) 2 janvier 2009 (2009-01-02) page 21; revendications 1-19	5,6



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

31 août 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/09/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Martins Lopes, Luis

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/051602

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006008700	A1	12-01-2006	BR PI0511309 A	04-12-2007
			EP 1782489 A1	09-05-2007
			JP 2008503049 A	31-01-2008
			JP 2011138780 A	14-07-2011
			WO 2006004366 A1	12-01-2006
			RU 2336602 C1	20-10-2008

FR 2918079	A1	02-01-2009	AT 491054 T	15-12-2010
			CA 2722656 A1	15-01-2009
			CN 101815813 A	25-08-2010
			EP 2167708 A1	31-03-2010
			ES 2357469 T3	26-04-2011
			WO 2009007598 A1	15-01-2009
			JP 2010532818 A	14-10-2010
			US 2010252442 A1	07-10-2010
