

(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  
14 août 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2003/067697 A3**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **H01M 8/16**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/000354

(22) Date de dépôt international : 5 février 2003 (05.02.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/01488 7 février 2002 (07.02.2002) FR

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) : COM-  
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];  
31/33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIEN-  
TIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 PARIS  
CEDEX 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : FERON,  
Damien [FR/FR]; 45, avenue Jean Moulin, F-92260  
FONTENAY AUX ROSES (FR). BERGEL, Alain  
[FR/FR]; 42, rue Ligny, F-31500 TOULOUSE (FR).

(74) Mandataire : GUERRE, Fabien; c/o Brevatome, 3, rue  
du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),  
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 4 novembre 2004

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

---

(54) Title: FUEL CELL USING IN THE CATHODE COMPARTMENT AND OPTIONALMENT IN THE ANODE COMPARTMENT  
OXYDOREDUCTASE ENZYMES

(54) Titre : PILE A COMBUSTIBLE, UTILISANT DANS LE COMPARTIMENT CATHODIQUE ET EVENTUELLEMENT  
DANS LE COMPARTIMENT ANODIQUE DES ENZYMES DE TYPE OXYDOREDUCTASE

**WO 2003/067697 A3**

(57) Abstract: The invention concerns a proton-exchanging membrane fuel cell comprising: a cathode compartment including a cathode, an oxidant consisting of oxygen and at least an enzymatic catalyst; an anode compartment comprising an anode, a fuel and at least a catalyst, said anode and cathode compartments being arranged on either side of said membrane. Said cell is characterized in that said enzymatic catalyst of the cathode compartment is an oxidoreductase enzyme, said enzyme being capable of catalyzing oxidation of an adequate substrate and reduction of oxygen into hydrogen peroxide, said hydrogen peroxide acting as direct acceptor of electrons from the cathode.

(57) Abrégé : L'invention concerne une pile à combustible à membrane échangeuse de protons comprenant : - un compartiment cathodique comprenant une cathode, un oxydant constitué par de l'oxygène et au moins un catalyseur enzymatique ; - un compartiment anodique comprenant une anode, un combustible et au moins un catalyseur, lesdits compartiments anodique et cathodique étant disposés de part et d'autre de ladite membrane, ladite pile étant caractérisée en ce que ledit catalyseur enzymatique du compartiment cathodique est une enzyme de type oxydoréductase, ladite enzyme étant apte à catalyser l'oxydation d'un substrat adéquat et la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène, ledit peroxyde d'hydrogène remplissant le rôle d'accepteur direct des électrons provenant de la cathode.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00354

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 H01M8/16

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)

IPC 7 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, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 294 281 B1 (HELLER ADAM) 25 September 2001 (2001-09-25) column 1, line 52 - line 67 column 3, line 19 - line 57 column 9, line 45 - line 65 column 12, line 42 - line 54 column 13, line 21 - line 47 -----	1,5-10, 12
A	WO 00/22688 A (SARNOFF CORP) 20 April 2000 (2000-04-20) page 2, line 23 - line 31 page 4, line 1 - line 5 page 7, line 7 - line 28 ----- -/-	1-3,5-7, 10,12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

22 September 2004

Date of mailing of the international search report

28/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00354

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 147 (E-123), 6 August 1982 (1982-08-06) -& JP 57 069668 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 28 April 1982 (1982-04-28) abstract ----- G. TAYHAS AND AL: "electro-enzymatic reduction of dioxagen to water in the cathode compartment of a biofuel cell" JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 464, 1999, pages 110-117, XP002221000 cited in the application page 110, left-hand column, paragraph 2 - page 111, left-hand column, paragraph 2 page 112, right-hand column, paragraph 4 - page 113, left-hand column, paragraph 1 page 114, right-hand column, paragraph 2 - page 115, left-hand column, paragraph 2 page 116, left-hand column, paragraph 3 - right-hand column, paragraph 2 ----- E. KATZ AND AL: "A biofuel cell based on two immiscible solvents and glucose oxidase and microperoxidase-11 monolayer-functionalized electrodes" NEW JOURNAL OD CHEMISTRY, 1999, pages 481-487, XP002221001 cited in the application page 481, right-hand column, paragraph 2 - page 483, left-hand column, paragraph 2 -----	1,3,4 1,2 1,5-7,12
P,A	US 2002/025469 A1 (HELLER ADAM) 28 February 2002 (2002-02-28) page 1, paragraph 5 page 2, paragraph 20 - paragraph 22 page 2, paragraph 26 page 5, paragraph 54 page 7, paragraph 69 - paragraph 70 page 7, paragraph 74 - paragraph 75 -----	1-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00354

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6294281	B1	25-09-2001	US	2003152823 A1		14-08-2003
			US	2002025469 A1		28-02-2002
-----						
WO 0022688	A	20-04-2000	US	2002001739 A1		03-01-2002
			AU	764934 B2		04-09-2003
			AU	2586200 A		01-05-2000
			BR	9913087 A		04-12-2001
			CA	2340980 A1		20-04-2000
			CN	1336017 T		13-02-2002
			EP	1110261 A2		27-06-2001
			JP	2002527874 T		27-08-2002
			NO	20010797 A		17-04-2001
			NZ	509839 A		28-03-2003
			TR	200100498 T2		23-07-2001
			WO	0022688 A2		20-04-2000
			US	2003039868 A1		27-02-2003
-----						
JP 57069668	A	28-04-1982	JP	1498286 C		29-05-1989
			JP	63046377 B		14-09-1988
-----						
US 2002025469	A1	28-02-2002	US	6294281 B1		25-09-2001
			US	2003152823 A1		14-08-2003
-----						

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

FR 03/00354

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 H01M8/16

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)

CIB 7 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 réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 294 281 B1 (HELLER ADAM) 25 septembre 2001 (2001-09-25) colonne 1, ligne 52 - ligne 67 colonne 3, ligne 19 - ligne 57 colonne 9, ligne 45 - ligne 65 colonne 12, ligne 42 - ligne 54 colonne 13, ligne 21 - ligne 47 -----	1,5-10, 12
A	WO 00/22688 A (SARNOFF CORP) 20 avril 2000 (2000-04-20) page 2, ligne 23 - ligne 31 page 4, ligne 1 - ligne 5 page 7, ligne 7 - ligne 28 ----- -/-	1-3,5-7, 10,12



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

22 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/09/2004

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, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gamez, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 03/00354

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 147 (E-123), 6 août 1982 (1982-08-06) -& JP 57 069668 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 28 avril 1982 (1982-04-28) abrégé -----	1,3,4
A	G. TAYHAS AND AL: "electro-enzymatic reduction of dioxagen to water in the cathode compartment of a biofuel cell" JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 464, 1999, pages 110-117, XP002221000 cité dans la demande page 110, colonne de gauche, alinéa 2 - page 111, colonne de gauche, alinéa 2 page 112, colonne de droite, alinéa 4 - page 113, colonne de gauche, alinéa 1 page 114, colonne de droite, alinéa 2 - page 115, colonne de gauche, alinéa 2 page 116, colonne de gauche, alinéa 3 - colonne de droite, alinéa 2 -----	1,2
A	E. KATZ AND AL: "A biofuel cell based on two immiscible solvents and glucose oxidase and microperoxidase-11 monolayer-functionalized electrodes" NEW JOURNAL OD CHEMISTRY, 1999, pages 481-487, XP002221001 cité dans la demande page 481, colonne de droite, alinéa 2 - page 483, colonne de gauche, alinéa 2 -----	1,5-7,12
P,A	US 2002/025469 A1 (HELLER ADAM) 28 février 2002 (2002-02-28) page 1, alinéa 5 page 2, alinéa 20 - alinéa 22 page 2, alinéa 26 page 5, alinéa 54 page 7, alinéa 69 - alinéa 70 page 7, alinéa 74 - alinéa 75 -----	1-14

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/00354

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6294281	B1	25-09-2001	US US	2003152823 A1 2002025469 A1	14-08-2003 28-02-2002
WO 0022688	A	20-04-2000	US AU AU BR CA CN EP JP NO NZ TR WO US	2002001739 A1 764934 B2 2586200 A 9913087 A 2340980 A1 1336017 T 1110261 A2 2002527874 T 20010797 A 509839 A 200100498 T2 0022688 A2 2003039868 A1	03-01-2002 04-09-2003 01-05-2000 04-12-2001 20-04-2000 13-02-2002 27-06-2001 27-08-2002 17-04-2001 28-03-2003 23-07-2001 20-04-2000 27-02-2003
JP 57069668	A	28-04-1982	JP JP	1498286 C 63046377 B	29-05-1989 14-09-1988
US 2002025469	A1	28-02-2002	US US	6294281 B1 2003152823 A1	25-09-2001 14-08-2003