

(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
29 novembre 2007 (29.11.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/135331 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/02 (2006.01) **H01M 4/74** (2006.01)

Sur Loing (FR). **LASCAUD, Stéphane** [FR/FR]; 1 rue
Béranger, F-77300 Fontainebleau (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051299

(74) Mandataire : **Cabinet Plasseraud**; 52 rue de la Victoire,
F-75440 Paris Cedex 09, (FR).

(22) Date de dépôt international : 18 mai 2007 (18.05.2007)

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06 04693 24 mai 2006 (24.05.2006) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **ELEC-
TRICITE DE FRANCE** [FR/FR]; 22-30 avenue de Wa-
gram, F-75008 Paris (FR).

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

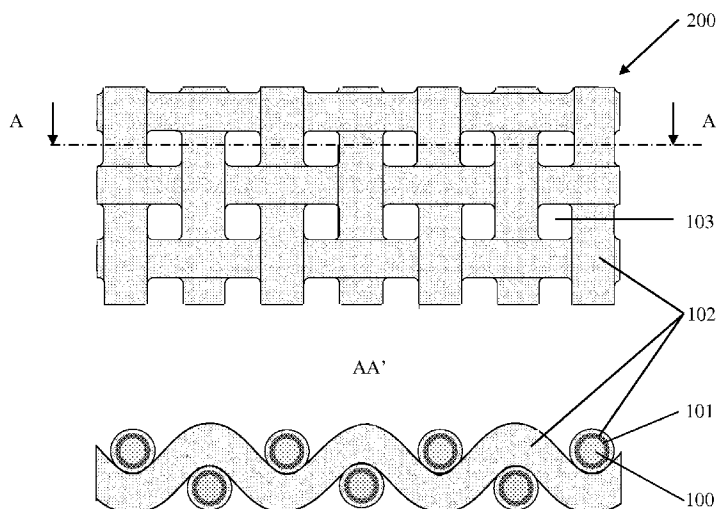
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **VIDAL,
Elodie** [FR/FR]; 54 rue Orgiazzi, F-77690 Montigny

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: TEXTILE ELECTRODE AND ACCUMULATOR CONTAINING SUCH AN ELECTRODE

(54) Titre : ELECTRODE TEXTILE ET ACCUMULATEUR CONTENANT UNE TELLE ELECTRODE.



(57) Abstract: The invention relates to an electrode comprising (a) an electron collector containing one or more transition metals from the groups 4 to 12 of the Periodic Classification of the Elements, and (b) a material that is electrochemically active, present on the surface of the electron collector in the form of a nano-structured conversion layer containing nano-particles or agglomerates of said nano-particles, wherein the nano-particles have a mean diameter of between 1 and 1000 nm, preferably between 10 and 300 nm, wherein said electrochemically active material contains at least one compound of the transition metal or transition metals present in the electron collector, characterised by the fact that the electrode is a textile formed by metallic wires or fibres. The invention also relates to a half-accumulator and an accumulator containing such a textile electrode.

[Suite sur la page suivante]

WO 2007/135331 A1



FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

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.

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

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

(57) Abrégé : L'invention concerne une électrode comprenant (a) un collecteur d'électrons contenant un ou plusieurs métaux de transition des groupes 4 à 12 de la Classification Périodique des Elements, et (b) une matière électrochimiquement active, présente à la surface du collecteur d'électrons sous forme d'une couche de conversion nanostructurée contenant des nanoparticules ou des agglomérats desdites nanoparticules, les nanoparticules ayant un diamètre moyen compris entre 1 et 1000 nm, de préférence entre 10 à 300 nm, ladite matière électrochimiquement active contenant au moins un composé du métal de transition ou des métaux de transition présent(s) dans le collecteur d'électrons, caractérisée par le fait que l'électrode est un textile formé de fils ou de fibres métalliques. L'invention concerne également un demi-accumulateur et un accumulateur contenant une telle électrode textile.

ELECTRODE TEXTILE ET ACCUMULATEUR CONTENANT UNE TELLE
ELECTRODE

5 L'invention concerne une nouvelle électrode à base
d'un textile de fils et/ou de fibres métalliques
nanostructurés en surface, ainsi qu'un demi-accumulateur
et un accumulateur contenant une telle électrode.

10 L'extraordinaire essor du marché des appareils
électroniques portables suscite en amont une émulation de
plus en plus importante dans le domaine des batteries
rechargeables ou accumulateurs. Outre le téléphone mobile
qui connaît un développement fulgurant, les ventes des
ordinateurs portables, avec une progression de 20% par
an, impliquent de nouvelles exigences quant aux
15 performances de leurs systèmes d'alimentation. A cela
s'ajoute aussi l'expansion du marché des caméscopes, des
appareils photos numériques, des baladeurs CD, des outils
sans fils et de nombreux jouets qui requièrent de plus en
plus souvent des batteries rechargeables. Enfin, il est
20 probable que le XXIème siècle verra un développement
considérable du véhicule électrique, des véhicules
hybrides et des véhicules hybrides rechargeables sur le
réseau électrique, dont l'émergence résulte de la
réglementation internationale de plus en plus sévère
25 quant aux émissions polluantes et à effet de serre des
moteurs thermiques.

Les nouvelles générations d'appareils
électroniques nécessitent le développement
d'accumulateurs aux autonomies accrues et se présentant
30 sous une forme à la fois mince et flexible compatible
avec la miniaturisation des objets. Pour le marché des

véhicules électriques, hybrides et hybrides rechargeables sur le réseau électrique, il est important de disposer d'accumulateurs à la fois légers, compacts, sécuritaires et d'un prix très compétitif pour concurrencer des solutions de motorisation conventionnelle.

La terminologie lithium métal (ou Li métal) définit généralement la technologie dans laquelle l'anode ou électrode négative comprend du métal, l'électrolyte contient des ions lithium, et la cathode ou électrode positive comprend au moins un matériau réagissant électrochimiquement de façon réversible avec le lithium. Le matériau réagissant électrochimiquement de façon réversible avec le lithium est par exemple un matériau d'insertion, contenant ou non du lithium. L'électrolyte contient généralement des ions lithium, que l'électrolyte soit liquide ou un polymère chargé en sel de lithium - on parle alors dans ce dernier cas généralement de polymère sec.

La terminologie lithium ion (Li ion) définit généralement la technologie dans laquelle la cathode comprend un matériau d'insertion comprenant du lithium, l'anode comprend au moins un matériau réagissant électrochimiquement de façon réversible avec le lithium, et l'électrolyte contient des ions lithium. Le matériau réagissant électrochimiquement de façon réversible avec le lithium est par exemple un matériau d'insertion, contenant ou non du lithium, ou du carbone. L'électrolyte contient généralement des ions lithium, que ce soit sous forme liquide ou sous forme de polymère imprégné de liquide - on parle alors dans ce dernier cas généralement d'électrolyte plastique.

La technologie lithium métal, et la technologie lithium ion sont susceptibles de répondre aux besoins des véhicules électriques, hybrides ou hybrides rechargeables, mais restent à des prix élevés compte tenu de la nature des matériaux employés et d'un niveau de sécurité insuffisant.

La densité d'énergie massique des accumulateurs ci-dessus, exprimée en Wh/kg d'accumulateur, reste une limitation importante des batteries pour leur application aux transports électriques, par exemple dans des véhicules électriques, hybrides avec autonomie électrique (rechargeables ou non) ou bus électriques. Les meilleures batteries actuelles de type lithium-ion ont une densité d'énergie massique comprise entre 100 et 120 Wh/kg avec un coût encore trop important pour une utilisation à grande échelle.

La demande de brevet français FR 2 870 639 au nom de la Demanderesse décrit une électrode pour accumulateurs lithium-ion ou lithium-métal caractérisée par la présence, à la surface du collecteur d'électrons, d'un revêtement de matière électrochimiquement active « nanostructurée » contenant des nanoparticules constituées d'un composé, par exemple d'un oxyde, du métal ou des métaux formant le collecteur d'électrons. La structure particulière de la matière électrochimiquement active permet d'améliorer les performances en termes de puissance et de densité d'énergie massique.

La densité d'énergie massique de ces batteries est toutefois toujours limitée, entre autres en raison de la limitation de la capacité massique des électrodes.

La densité d'énergie massique de ces batteries, exprimée en Wh par kg de batterie, est une fonction croissante de la capacité massique des électrodes positive et négative, exprimée en Ah par kg d'électrode.

- 5 En d'autres termes, une augmentation de la capacité massique de l'électrode négative conduira à une augmentation de la densité d'énergie massique de la batterie. La capacité massique de l'électrode négative peut s'écrire de la façon suivante :

10
$$C_m = C_s \frac{S_{géo}}{m_-} \quad (1)$$

où

C_m est la capacité massique de l'électrode négative (Ah/kg)

- 15 C_s est la capacité surfacique de l'électrode négative (Ah/m²)

$S_{géo}$ est la surface géométrique de l'électrode négative (m²)

m_- est la masse de l'électrode négative (kg).

- 20 Le terme « surface géométrique » tel qu'il est utilisé dans la présente demande pour décrire l'électrode textile, se réfère aux dimensions à l'échelle macroscopique du tissu métallique. Cette surface géométrique est indépendante de la structure du textile, c'est-à-dire du nombre, de la forme et de la taille des
25 fils le constituant ou de la dimension des mailles du tissu. La surface géométrique reflète donc uniquement l'encombrement du textile à l'intérieur de l'accumulateur.

La capacité surfacique de l'électrode négative peut s'exprimer de la manière suivante :

$$C_s = \frac{C_-}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{S_{geo}} \quad (2)$$

où

5 C_- est la capacité de l'électrode négative (Ah)

S_{dev} est la surface développée de l'électrode négative (m^2), et

S_{geo} est la surface géométrique de l'électrode négative (m^2).

10 Le terme « surface développée » désigne ici la surface du tissu métallique à l'échelle microscopique, autrement dit l'interface réelle entre les fils métalliques (collecteur d'électrons) et le milieu environnant (avant la formation de la couche de
15 conversion) ou l'interface entre la couche de conversion formée à la surface des fils métalliques et l'environnement. Cette surface s'exprime en m^2 .

Le textile métallique sera aussi caractérisé par sa « surface spécifique », déterminée par la méthode BET et
20 correspondant au rapport entre la « surface développée » et la « surface géométrique », exprimée en m^2/m^2 .

La combinaison des équations (1) et (2) conduit à:

$$C_m = \frac{C_-}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{m_-} \quad (3)$$

25 La valeur du rapport C_-/S_{dev} est liée à la nature chimique et à l'épaisseur de la couche de matière électrochimiquement active présente dans l'électrode. En effet, il peut s'écrire comme étant le produit de la capacité par unité de masse de matière active (C_-/m_{ma}) et

de la masse de matière active par unité de surface développée (m_{ma}/S_{dev}).

$$D' où : C_m = \frac{C_-}{m_{ma}} \cdot \frac{m_{ma}}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{m_-}$$

5

La capacité par unité de masse de matière active (C_-/m_{ma}) est proportionnelle au nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation de la réaction électrochimique se déroulant à l'électrode. Elle est fixée par la nature chimique de la matière électrochimiquement active.

10

La masse de matière active par unité de surface développée (m_{ma}/S_{dev}) correspond au produit de l'épaisseur de la couche de matière électrochimiquement active et de la densité de la matière active. Elle est ainsi fixée par la nature chimique de la matière active et son procédé de fabrication qui détermine l'épaisseur de la couche.

15

La Demanderesse a trouvé un moyen d'augmenter la capacité massique d'une électrode pour accumulateurs de type lithium-ion ou lithium-métal, et par conséquent la densité d'énergie massique de ces accumulateurs, en configurant une des électrodes d'un tel accumulateur sous forme d'un textile à base de fils et/ou de fibres métalliques (collecteur d'électrons) comportant un revêtement de matière électrochimiquement active nanostructurée telle que décrite dans la demande FR 2 870 639.

20

25

Le choix d'une structure de type textile pour une des électrodes d'un tel accumulateur lithium-ion ou lithium-métal permet en effet, pour une nature chimique et une épaisseur de couche de matière active donnée,

30

d'augmenter considérablement l'aire de l'interface collecteur d'électrons - matière électrochimiquement active par unité de masse d'électrode (S_{dev}/m).

5 La présente invention a par conséquent pour objet une électrode, pour accumulateur lithium-ion ou lithium-métal, comprenant

(a) un collecteur d'électrons contenant un ou plusieurs métaux de transition des groupes 4 à 12 de la
10 Classification Périodique des Elements, et

(b) une matière électrochimiquement active, présente à la surface du collecteur d'électrons sous forme d'une couche de conversion nanostructurée contenant des nanoparticules ou des agglomérats desdites nanoparticules, les
15 nanoparticules ayant un diamètre moyen compris entre 1 et 1000 nm, de préférence entre 10 à 300 nm, ladite matière électrochimiquement active contenant au moins un composé du métal de transition ou des métaux de transition présent(s) dans le collecteur d'électrons,
20 caractérisée par le fait que l'électrode est un textile formé de fils et/ou de fibres métalliques.

Comme expliqué dans la demande de brevet FR 2 870 639 dont la présente invention est un perfectionnement, la couche nanostructurée contenant des
25 nanoparticules d'au moins un composé d'un métal de transition présent dans le collecteur d'électrons est une couche de conversion, c'est-à-dire une couche obtenue par transformation chimique ou électrochimique de la surface du métal du support. Les avantages connus d'une telle
30 couche de conversion sont en particulier la bonne adhérence au support du revêtement de surface formé et la

grande facilité avec laquelle une telle couche peut être fabriquée par simple traitement du métal de départ. A ces avantages, connus dans la technique des traitements de surface des métaux, s'ajoute un avantage particulier lié à la structure fine textile de l'électrode de l'invention. En effet, lors de la formation de la matière électrochimiquement active, il est indispensable de conserver la structure textile de l'électrode, c'est-à-dire de ne pas faire disparaître les ouvertures ou mailles du tissu par obturation. Or, la formation d'une couche électrochimiquement active par dépôt d'un revêtement sur la structure textile entraîne un risque important de fermeture des ouvertures (mailles) du textile qui annulerait les avantages inhérents à une telle structure textile. Ce risque d'obturation des ouvertures du textile est bien évidemment d'autant plus fort que les ouvertures sont petites. La préparation de la matière active par formation d'une couche de conversion limite le risque d'obturation des ouvertures du textile car aucun métal ni autre matériau n'est apporté de l'extérieur et les dimensions microscopiques (diamètre et espacement des fils) de l'électrode (collecteur d'électron + matière active) sont ainsi sensiblement identiques à celles du textile de départ utilisé.

Le textile de fils métalliques utilisé pour former l'électrode selon l'invention peut être un textile tissé, non-tissé ou tricoté. Il s'agit de préférence d'un textile tissé.

Le textile métallique utilisé pour former l'électrode de la présente invention est de préférence

formé de fils très fins, relativement peu espacés les uns des autres. En effet, plus les fils sont fins et plus le nombre de fils par unité de surface est important, plus la surface spécifique BET telle que définie ci-dessus
5 (surface développée par m^2 de surface géométrique) est élevée. La finesse des fils peut toutefois être limitée par l'aptitude au tréfilage des métaux ou alliages métalliques utilisés. Alors que certains métaux et alliages tels que le cuivre, l'aluminium, le bronze, le
10 laiton et certains aciers alliés au chrome et au nickel se prêtent très bien au tréfilage et peuvent ainsi être obtenus sous forme de fils très fins, d'autres métaux ou alliages tels que les aciers ordinaires sont plus difficiles à tréfiler et ne peuvent être obtenus que sous
15 forme de fils relativement plus grossiers, ayant un diamètre équivalent de l'ordre de quelques centaines de micromètres.

De manière générale, le diamètre équivalent de la section des fils ou fibres métalliques formant le textile de départ ou des fils de l'électrode textile couverts
20 d'une couche de conversion de matière active est compris entre 5 μm et 1 mm, de préférence entre 10 μm et 100 μm et en particulier entre 15 μm et 50 μm . On entend par « diamètre équivalent » le diamètre du cercle possédant
25 la même surface que la section des fils.

Le faible diamètre équivalent des fils formant l'électrode de la présente invention permet avantageusement de limiter la masse de celle-ci, en vue de son utilisation dans des accumulateurs. Ainsi,
30 l'électrode selon l'invention, constituée du collecteur d'électrons couvert d'une couche de conversion, présente

avantageusement une masse surfacique inférieure à 1000 g/m^2 de surface géométrique, de préférence comprise entre 10 et 500 g/m^2 de surface géométrique.

Comme expliqué en introduction, le principal
5 objectif de la présente invention est de proposer des électrodes pour accumulateurs lithium-ion ou lithium-métal ayant une surface active maximale pour un minimum de masse de collecteur d'électrons (réduction des coûts liés à la matière première métallique) et pour un minimum
10 d'encombrement (miniaturisation des accumulateurs). En utilisant des textiles métalliques tels que décrits ci-dessus, la Demanderesse a réussi à préparer des électrodes présentant une surface spécifique (exprimée par unité de surface) comprise entre 2 et $100 \text{ m}^2/\text{m}^2$, de
15 préférence entre 20 et $80 \text{ m}^2/\text{m}^2$ de surface géométrique d'électrode, ou une surface développée par unité de masse d'électrode comprise entre 10^{-3} et $5 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence entre 10^{-2} et $3 \text{ m}^2/\text{g}$ d'électrode.

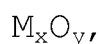
L'électrode selon la présente invention se
20 distingue de celle divulguée et revendiquée dans la demande FR 2 870 639 de la Demanderesse principalement par sa structure textile. En ce qui concerne la composition chimique du collecteur d'électrons et de la couche de conversion, les caractéristiques techniques de
25 l'électrode de la présente invention sont similaires à celles divulguées dans FR 2 870 639, à ceci près qu'il est nécessaire de sélectionner parmi les métaux et alliages métalliques divulgués dans ce document ceux ayant une aptitude au tréfilage et au tissage appropriée.

30 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou lesdits métaux de transition du

collecteur d'électrons sont choisis dans le groupe formé par le nickel, le cobalt, le manganèse, le cuivre, le chrome et le fer, de préférence parmi le fer et le chrome.

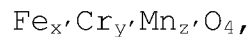
5 Lors de la formation de la couche de conversion formant la matière active de l'électrode selon l'invention, ces métaux sont convertis par un traitement approprié, décrit plus en détail ci-après, en un composé dudit ou desdits métaux de transition. Ce composé est de
10 préférence un composé minéral et est choisi avantageusement parmi les chalcogénures et les halogénures, de préférence parmi les chalcogénures (oxygène, soufre, sélénium et tellure), et de manière particulièrement préférée le composé métallique présent
15 dans la couche de conversion est un oxyde métallique.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, le composé du métal de transition est un composé de formule



20 où $1 \leq x \leq 3$ et $1 \leq y \leq 5$, de préférence $1 \leq y \leq 4$, et M est au moins un métal de transition. Ce composé est choisi de préférence dans le groupe formé par les structures spinelles AB_2O_4 , où A est au moins un métal de transition choisi dans le groupe formé par Fe, Mn, Cr,
25 Ni, Co et Cu, et B est au moins un métal choisi dans le groupe formé par Fe, Cr et Mn, et/ou dans le groupe formé par les sesquioxides M'_2O_3 , où M' est au moins un métal de transition choisi dans le groupe formé par Fe, Mn, Cr, Ni, Co et Cu.

30 Le composé de métal de transition est en particulier du Cr_2O_3 ou un composé répondant à la formule



où : $0 \leq x' \leq 1$, $0 \leq z' \leq 1$, et $x' + y' + z' = 3$.

De préférence, la valence de M est égale à 2 ou 3, en particulier égale à 3. Les composés de formule $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ englobent par exemple les composés de
5 formule $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ où x' a la valeur indiquée ci-dessus.

Comme indiqué précédemment, la couche de conversion de l'électrode textile de la présente
10 invention est une couche « nanostructurée » contenant des nanoparticules ayant un diamètre moyen compris entre 1 et 1000 nm, de préférence entre 10 à 300 nm. Une telle couche nanostructurée se distingue par une structure rugueuse et poreuse, et contient au moins 50 % en poids,
15 de préférence au moins 70 % en poids de nanoparticules

Dans la couche de conversion de l'électrode textile, les nanoparticules sont de préférence regroupées et agglomérées les unes aux autres, les agglomérats ayant de préférence une taille moyenne comprise entre 1 et
20 10000 nm, en particulier entre 10 et 3000 nm. La structure poreuse à base d'agglomérats de nanoparticules peut être mise en évidence par exemple par microscopie électronique à balayage.

La couche de conversion (matière
25 électrochimiquement active) recouvre de préférence entièrement la surface du collecteur d'électrons et a de préférence une épaisseur comprise entre 30 nm et 15000 nm, en particulier entre 30 nm et 12000 nm.

Selon un mode de réalisation particulièrement
30 intéressant, le collecteur d'électrons est un tissu formé d'un alliage contenant du chrome, par exemple un alliage

de fer et de chrome. De préférence le collecteur d'électrons est en acier inoxydable.

Les tissus métalliques à base de métaux de transition susceptibles d'être utilisés, après formation d'une couche de conversion nanostructurée telle que décrite ci-dessus, en tant qu'électrode d'un accumulateur lithium-ion ou lithium-métal sont connus dans la technique et sont disponibles sur le marché par exemple sous les dénominations suivantes : maille carrée unie, maille carrée croisée, reps de trame uni, reps de trame croisé, reps de chaîne uni, reps de chaîne croisé.

La formation de la couche de conversion nanostructurée est décrite dans la demande FR 2 870 639. Le traitement utilisé dans ce document peut être appliqué sans autres précautions ou modifications aux textiles métalliques décrits ci-dessus. Ledit traitement de conversion est par exemple un traitement thermique à haute température sous atmosphère réductrice, neutre ou oxydante. Ces traitements sont des traitements connus de l'homme du métier et sont mis en œuvre couramment.

Il peut s'agir par exemple d'un traitement sous hydrogène à une température comprise entre 500 et 1000°C, de préférence entre 600 et 800°C, par exemple à une température voisine de 700°C, pendant une durée allant de 1h à 16h.

Il peut également s'agir d'un traitement thermique sous air à une température comprise par exemple entre 600 et 1200°C, de préférence entre 800 et 1150°C, par exemple à une température proche de 1000°C, pendant une durée allant de 1 min à 16h.

La couche de conversion formée à l'issue du traitement thermique oxydant ou réducteur ne présente généralement pas la structure nanostructurée définitive recherchée de l'électrode textile de l'invention. La

5 nanostructuration finale de l'électrode, c'est-à-dire la formation de nanoparticules, ne se produit que lors de la première décharge de l'accumulateur. On peut bien entendu soumettre l'électrode textile à une telle décharge avant de l'incorporer dans un accumulateur au lithium. Cette

10 première décharge peut se faire par exemple par réduction de l'électrode textile par rapport à une électrode de lithium dans un électrolyte organique chargé en sel de lithium, à une densité de courant réduite (0,05 à 0,5 mA/cm² de surface géométrique d'électrode) jusqu'à un

15 potentiel de 20 mV par rapport au lithium, puis oxydation de la dite électrode textile à une densité de courant réduite (0,05 à 0,5 mA/cm² de surface géométrique d'électrode) jusqu'à un potentiel de 3000 mV par rapport au lithium.

20 La présente invention a en outre pour objet un demi-accumulateur électrochimique et un accumulateur électrochimique contenant une électrode textile telle que décrite ci-avant.

Un demi-accumulateur électrochimique selon

25 l'invention comprend une électrode textile avec une couche de conversion nanostructurée, telle que décrite précédemment, ladite électrode textile étant recouverte sur toute sa surface d'un revêtement assurant la fonction de séparateur d'électrodes de batterie. Ce revêtement est

30 destiné à séparer électriquement les deux électrodes de l'accumulateur. Ce séparateur doit en outre pouvoir être

imprégné d'un électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium et a de ce fait de préférence une structure poreuse ou une structure de type polymère susceptible d'être gonflée par l'électrolyte. Afin de
5 conserver les avantages découlant directement de la structure textile de l'électrode de la présente invention, c'est-à-dire une surface spécifique élevée qui se traduit par une capacité massique et une densité d'énergie massique importantes, il est essentiel
10 d'effectuer le dépôt du séparateur de manière à ce que cette structure textile soit toujours apparente dans le demi-accumulateur. Autrement dit, le dépôt du séparateur ne doit pas obturer les ouvertures ou mailles du textile métallique formant l'électrode, mais doit préserver de
15 préférence au moins 50 %, en particulier au moins 70 % et idéalement la totalité des ouvertures du textile métallique de départ. L'obturation ou la préservation de ces ouvertures dépend entre autres de l'épaisseur du séparateur déposé. Celui-ci doit avoir une épaisseur
20 suffisamment faible pour qu'au moins une partie des ouvertures de l'électrode textile ne soient pas fermées par ledit séparateur.

Bien que le dépôt d'un tel séparateur puisse se faire par différentes méthodes appropriées, telles que
25 l'immersion, la pulvérisation ou le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt de ce revêtement se fait de préférence par voie électrochimique et en particulier selon une technique connue sous le nom de cataphorèse. Cette technique où la structure métallique ou le fil à
30 revêtir est introduit, en tant que cathode, dans une solution aqueuse contenant les composants de base du

revêtement à déposer, permet en effet un dépôt extrêmement fin, régulier et continu, couvrant la totalité de la surface d'une structure, même de géométrie très complexe. Pour pouvoir migrer vers la cathode, c'est-à-dire vers la structure ou le fil à revêtir, le composant à déposer doit avoir une charge positive. Il est connu par exemple d'utiliser des monomères cationiques qui, après dépôt sur la cathode et polymérisation, forment un revêtement polymère insoluble.

10 Dans un mode de réalisation préféré du demi-accumulateur de la présente invention, le séparateur est déposé par cataphorèse à partir d'une solution aqueuse contenant de tels monomères cationiques, de préférence des monomères cationiques comportant des fonctions amine quaternaire.

15 Dans un mode de réalisation préféré du demi-accumulateur de la présente invention, le séparateur est déposé par cataphorèse, à partir de ladite solution aqueuse, sur l'électrode textile avec une couche de conversion nanostructurée, telle que décrite précédemment. On peut toutefois également envisager un mode de réalisation où le séparateur est déposé par cataphorèse, à partir de ladite solution aqueuse, sur les fils ou fibres métalliques présentant une couche de conversion nanostructurée, tels que décrits précédemment, avant que ceux-ci soient assemblés par exemple par une technique de tissage ou de tricotage pour réaliser une structure textile.

20 Le demi-accumulateur décrit ci-dessus, formé par l'électrode textile revêtue d'un séparateur, peut être incorporé dans un accumulateur électrochimique, objet de

la présente invention, comprenant, outre ledit demi-accumulateur, un électrolyte liquide imprégnant le séparateur du demi-accumulateur, et une électrode de polarité opposée à celle du demi-accumulateur, recouvrant
5 de préférence totalement la surface du séparateur imprégné par l'électrolyte.

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, l'accumulateur est un accumulateur lithium-ion, comprenant

- 10 (i) un demi-accumulateur tel que décrit ci-dessus, comprenant une anode avec un séparateur,
(ii) un électrolyte liquide contenant un sel de lithium, imprégnant le séparateur du demi-accumulateur,
(iii) en tant que cathode, un mélange comprenant un
15 matériau d'insertion aux ions lithium, un liant polymère et un conducteur électronique secondaire, recouvrant la surface du séparateur imprégné par l'électrolyte, et
(iv) un collecteur de courant de la cathode, par exemple en aluminium.

20 Les électrolytes liquides comprenant un sel de lithium, utilisables dans les accumulateurs lithium-ion, sont connus de l'homme du métier. On peut citer à titre d'exemple de sels de lithium LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiPF_6 et LiBF_4 .
25 De préférence ledit sel est choisi dans le groupe formé par LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiPF_6 , et LiBF_4 .

En général, ledit sel est dissous dans un solvant organique anhydre, constitué généralement de mélanges en proportions variables de carbonate de propylène, de
30 carbonate de diméthyle et de carbonate d'éthylène. Ainsi, ledit électrolyte comprend généralement, comme il est

connu de l'homme du métier, au moins un carbonate cyclique ou acyclique, de préférence cyclique. Par exemple, ledit électrolyte est du LP30, composé commercial de la société Merck comportant de l'EC (carbonate d'éthylène), du DMC (carbonate de diméthyle), et du sel LiPF_6 , la solution étant 1 molaire en sel et 50%/50% par poids en solvant.

La cathode de l'accumulateur lithium-ion comprend par exemple, de manière connue, au moins un matériau d'insertion aux ions lithium, tel que LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ou LiMn_2O_4 ou un composé de type LiMX_2 où M est un métal de transition et X représente un atome d'halogène.

Contrairement à ce qui a été expliqué précédemment pour le dépôt du séparateur sur l'électrode textile, il n'est pas essentiel que ladite structure textile de l'électrode soit toujours apparente après le dépôt du matériau formant l'électrode de charge opposée, en particulier la cathode de l'accumulateur lithium-ion. Autrement dit, le matériau formant l'électrode de polarité opposée à celle de l'électrode textile, comble de préférence au moins une partie des ouvertures ou mailles du demi-accumulateur, l'accumulateur apparaissant alors sous la forme d'une feuille continue ou d'un assemblage de feuilles, chaque feuille enfermant la structure textile décrite ci-avant.

Dans un mode de réalisation particulier de l'accumulateur de la présente invention, l'accumulateur comprend une structure textile assurant non seulement les fonctions d'électrode et de séparateur, c'est-à-dire de demi-accumulateur, mais aussi la fonction de collecteur

de courant pour l'électrode de polarité opposée. La fonction de demi-accumulateur est alors assurée par exemple par les fils de chaîne de la structure textile et celle de collecteur de courant pour l'électrode de polarité opposée par les fils de trame, ou inversement. Les fils de chaîne sont dans ce cas des fils métalliques constitués d'un ou plusieurs métaux de transition des groupes 4 à 12 de la Classification Périodique des Eléments avec une couche de conversion nanostructurée et revêtus d'une couche de séparateur, telles que décrites précédemment. Les fils de trame sont des fils métalliques pouvant faire office de collecteur de courant pour l'électrode positive, par exemple en aluminium.

La présente invention a donc en outre pour objet un accumulateur lithium-ion, comprenant

(i) une structure textile comprenant à la fois (a) des fils métalliques contenant un ou plusieurs métaux de transition des groupes 4 à 12 de la Classification Périodique des Elements, présentant une couche de conversion nanostructurée contenant des nanoparticules ayant un diamètre moyen compris entre 1 et 1000 nm et contenant au moins un composé dudit métal de transition ou desdits métaux de transition, assurant la fonction d'électrode négative, lesdits fils métalliques (a) étant couverts sur toute leur surface d'un séparateur, et (b) de fils métalliques appropriés en tant que collecteur d'électrons pour l'électrode positive,

(ii) un électrolyte liquide contenant un sel de lithium, imprégnant le séparateur du demi-accumulateur,

(iii) en tant que cathode, un mélange comprenant un matériau d'insertion aux ions lithium, un liant polymère et un conducteur électronique secondaire, le mélange recouvrant toute la surface de la structure textile (i) comportant le séparateur imprégné par l'électrolyte (ii).

L'invention a en outre pour objet l'utilisation d'un accumulateur tel que décrit précédemment en tant que batterie pour des véhicules hybrides (rechargeables ou non), des véhicules électriques, des équipements portables et des applications stationnaires.

L'invention a enfin pour objet un supercondensateur comprenant une électrode textile selon la présente invention.

La Figure 1 représente un schéma d'un demi-accumulateur selon l'invention, en vue de dessus (FIG. 1A.) et en coupe (FIG. 1B.) selon la ligne AA' de la figure 1A. Un tel demi-accumulateur 200 comporte un collecteur d'électrons 100, typiquement en forme de tissu vu sur sa tranche sur la figure 1A, à la surface duquel a été formée une couche 101 de matière active. Cette couche de matière active a été réalisée par traitement thermique, par exemple sous air à haute température, du collecteur 100. Le collecteur 100 est typiquement en acier inoxydable. Le chrome (Cr), le fer (Fe) et le manganèse (Mn), constituants du collecteur 100, ont réagi avec l'oxygène (O_2) de l'air pour former des oxydes principalement à base de chrome sous forme de nanoparticules. Aucune matière extérieure n'a été ajoutée, tel qu'un conducteur électronique secondaire comme du noir de carbone, un liant ou un autre métal. Sur

ce collecteur 100 et sa couche de conversion nanostructurée 101 a été déposée, typiquement par un procédé de cataphorèse, une couche de séparateur 102, sous la forme d'un film mince recouvrant entièrement la surface des fils du tissu métallique avec leur couche de conversion. Ce revêtement 102 a été déposé de façon à ne pas obturer les ouvertures 103 du tissu qui peuvent être distinguées sur la figure 1A. Ce séparateur présente la particularité de pouvoir être imprégné par un électrolyte liquide pour batterie lithium-ion.

REVENDICATIONS

1. Electrode comprenant

- 5 (a) un collecteur d'électrons contenant un ou plusieurs métaux de transition des groupes 4 à 12 de la Classification Périodique des Elements, et
- (b) une matière électrochimiquement active, présente à la surface du collecteur d'électrons sous forme d'une couche de conversion nanostructurée contenant des nanoparticules
- 10 ou des agglomérats desdites nanoparticules, les nanoparticules ayant un diamètre moyen compris entre 1 et 1000 nm, de préférence entre 10 à 300 nm, ladite matière électrochimiquement active contenant au moins un composé du métal de transition ou des métaux de transition
- 15 présent(s) dans le collecteur d'électrons, caractérisée par le fait que l'électrode est un textile formé de fils et/ou de fibres métalliques.

2. Electrode selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le textile de fils métalliques est un
- 20 textile tissé, non-tissé ou tricoté, de préférence un textile tissé.

3. Electrode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le diamètre équivalent de la section des fils ou fibres de l'électrode textile
- 25 couverts d'une couche de conversion de matière active est compris entre 5 μm et 1 mm, de préférence entre 10 μm et 100 μm et en particulier entre 15 μm et 50 μm .

4. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait
- 30 qu'elle présente une masse surfacique inférieure à

1000 g/m² de surface géométrique, de préférence comprise entre 10 et 500 g/m² de surface géométrique.

5 5. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente une surface spécifique, exprimée par unité de surface, comprise entre 2 et 100 m²/m² de surface géométrique d'électrode.

10 6. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente une surface développée par unité de masse d'électrode, comprise entre 10⁻³ et 5 m²/g d'électrode.

15 7. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou lesdits métaux de transition du collecteur d'électrons sont choisis dans le groupe formé par le nickel, le cobalt, le manganèse, le cuivre, le chrome et le fer, de préférence parmi le fer et le chrome.

20 8. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de métal de transition sont choisis parmi les chalcogénures et les halogénures, de préférence parmi les chalcogénures.

25 9. Electrode selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le ou les composés de métal de transition sont choisis parmi les oxydes.

30 10. Electrode selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les composés de métal de transition (M) sont choisis parmi ceux de formule M_xO_y, où $1 \leq x \leq 3$ et $1 \leq y \leq 5$, de préférence $1 \leq y \leq 4$,

de préférence parmi les structures spinelles de formule AB_2O_4 , où A est au moins un métal de transition choisi dans le groupe formé par Fe, Mn, Cr, Ni, Co et Cu, et B est au moins un métal de transition choisi dans le groupe formé par Fe, Cr et Mn, et les sesquioxides M'_2O_3 , où M' est au moins un métal de transition choisi parmi Fe, Mn, Cr, Ni, Co et Cu.

11. Electrode selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le composé de métal de transition est choisi parmi ceux de formule $Fe_{x'}Cr_{y'}Mn_{z'}O_4$, où $0 \leq x' \leq 1$, $0 \leq z' \leq 1$, et $x' + y' + z' = 3$, et Cr_2O_3 .

12. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la matière électrochimiquement active recouvre entièrement la surface du collecteur d'électrons sous forme d'une couche de conversion ayant une épaisseur comprise entre 30 nm et 15000 nm, de préférence entre 30 nm à 12000 nm.

13. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le collecteur d'électrons est en acier inoxydable.

14. Demi-accumulateur électrochimique comprenant une électrode textile selon l'une quelconque des revendications précédentes recouverte, sur toute sa surface, d'un séparateur, ledit séparateur ayant une épaisseur suffisamment faible pour qu'au moins une partie des ouvertures de l'électrode textile ne soient pas fermées par ledit séparateur.

15. Demi-accumulateur électrochimique selon la revendication 14, caractérisé par le fait que le

séparateur comprend un polymère cationique, de préférence un polymère comportant des fonctions amine quaternaire.

16. Accumulateur électrochimique comprenant

- (i) un demi-accumulateur selon la revendication 14 ou 15,
- 5 (ii) un électrolyte liquide imprégnant le séparateur du demi-accumulateur, et
- (iii) une électrode de polarité opposée à celle du demi-accumulateur, recouvrant totalement la surface du séparateur imprégné par l'électrolyte.

10 17. Accumulateur lithium-ion selon la revendication 16, comprenant

- (i) un demi-accumulateur selon la revendication 14 ou 15, comprenant une anode avec un séparateur,
- (ii) un électrolyte liquide contenant un sel de
- 15 lithium, imprégnant le séparateur du demi-accumulateur,
- (iii) en tant que cathode, un mélange comprenant un matériau d'insertion aux ions lithium, un liant polymère et un conducteur électronique secondaire, recouvrant la surface du séparateur imprégné par l'électrolyte, et
- 20 (iv) un collecteur de courant de la cathode, par exemple en aluminium.

18. Accumulateur lithium-ion, comprenant

- (i) une structure textile comprenant à la fois (a) des fils métalliques contenant un ou plusieurs métaux de
- 25 transition des groupes 4 à 12 de la Classification Périodique des Elements, présentant une couche de conversion nanostructurée contenant des nanoparticules ayant un diamètre moyen compris entre 1 et 1000 nm et contenant au moins un composé dudit métal de transition
- 30 ou desdits métaux de transition, assurant la fonction d'électrode négative, lesdits fils métalliques (a) étant

couverts sur toute leur surface d'un séparateur, et (b) de fils métalliques appropriés en tant que collecteur d'électrons pour l'électrode positive,

- 5 (ii) un électrolyte liquide contenant un sel de lithium, imprégnant le séparateur du demi-accumulateur,
- (iii) en tant que cathode, un mélange comprenant un matériau d'insertion aux ions lithium, un liant polymère et un conducteur électronique secondaire, le mélange recouvrant toute la surface de la structure textile (i)
- 10 comportant le séparateur imprégné par l'électrolyte (ii).

19. Supercondensateur comprenant une électrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

20. Utilisation d'un accumulateur selon la revendication 17 ou 18 en tant que batterie pour des
- 15 véhicules hybrides, des véhicules électriques, des équipements portables et des applications stationnaires.

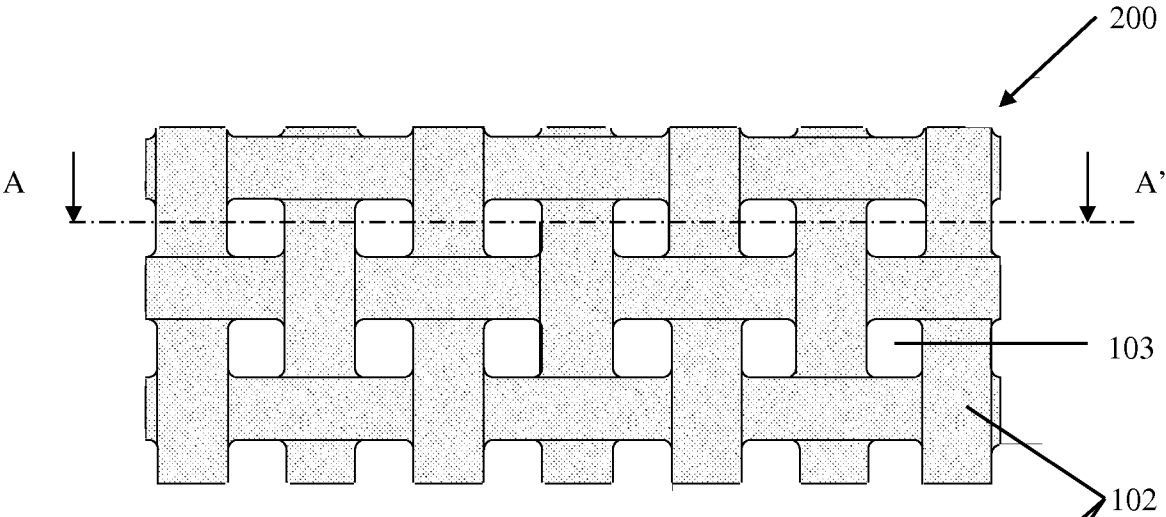


FIG.1A.

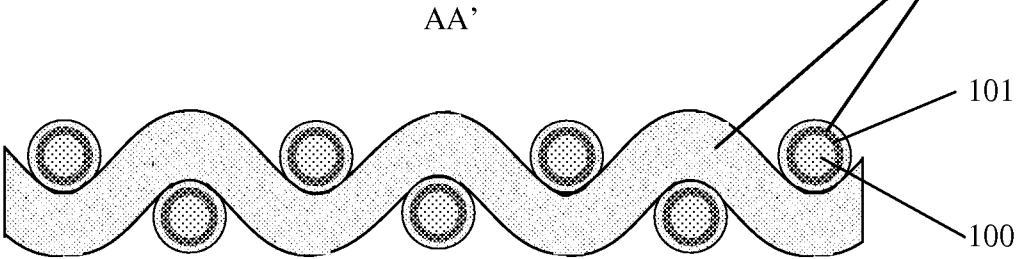


FIG.1B.

FIG.1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/051299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. H01M4/02 H01M4/74

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 870 639 A1 (ELECTRICITE DE FRANCE [FR]) 25 November 2005 (2005-11-25) cited in the application the whole document	1-13, 18-20
Y	EP 0 717 457 A2 (KATAYAMA TOKUSHU KOGYO KK [JP]) 19 June 1996 (1996-06-19) column 1, line 7 - line 18 column 4, line 46 - line 55 column 5, line 38 - line 50 column 6, line 3 - line 9 column 6, line 21 - line 31 column 6, line 56 - column 7, line 4 column 7, line 29 - line 41 column 8, line 39 - line 53 column 9, line 19 - line 24 column 33, line 29 - column 36, line 10 ----- -/-	1-13, 18-20

☒ 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

30 August 2007

Date of mailing of the international search report

06/09/2007

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, Agnès

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/051299

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 762 142 A1 (LEICHLÉ GUY [FR]) 16 October 1998 (1998-10-16) page 1, line 8 - page 2, line 15 page 3, line 19 - line 21 page 4, line 1 - line 5 claims 1-3,18 -----	1,2, 4-12, 18-20
Y	JP 01 239770 A (HITACHI MAXELL) 25 September 1989 (1989-09-25) abstract -----	1,2, 4-12, 18-20
A	EP 0 936 687 A2 (CANON KK [JP] CANON KK) 18 August 1999 (1999-08-18) the whole document -----	1-20
A	KR 2003 060 165 A (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 16 July 2003 (2003-07-16) abstract -----	1-20
A	JP 62 198055 A (KOBE STEEL LTD) 1 September 1987 (1987-09-01) abstract -----	1-20
A	WO 94/17224 A (OLIN CORP [US]) 4 August 1994 (1994-08-04) page 1, line 1 - line 11 page 5, paragraph 12 - page 6, paragraph 23 examples 1-3 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2007/051299

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2870639	A1	25-11-2005	CA 2566142 A1 EP 1756893 A2 WO 2005114766 A2	01-12-2005 28-02-2007 01-12-2005
EP 0717457	A2	19-06-1996	CA 2163819 A1 CN 1127433 A DE 69514900 D1 DE 69514900 T2 JP 8213026 A JP 2003193110 A TW 492214 B	29-05-1996 24-07-1996 09-03-2000 05-10-2000 20-08-1996 09-07-2003 21-06-2002
FR 2762142	A1	16-10-1998	EP 0883201 A1	09-12-1998
JP 1239770	A	25-09-1989	NONE	
EP 0936687	A2	18-08-1999	DE 69900562 D1 DE 69900562 T2 DE 69907446 D1 DE 69907446 T2 JP 3624088 B2 JP 11214005 A US 2003143464 A1	24-01-2002 29-05-2002 05-06-2003 06-05-2004 23-02-2005 06-08-1999 31-07-2003
KR 2003060165	A		NONE	
JP 62198055	A	01-09-1987	NONE	
WO 9417224	A	04-08-1994	AU 674565 B2 AU 5993794 A BR 9405673 A CA 2154463 A1 CN 1116860 A EP 0681617 A1 JP 8505903 T PL 310003 A1 SG 43837 A1	02-01-1997 15-08-1994 14-11-1995 04-08-1994 14-02-1996 15-11-1995 25-06-1996 13-11-1995 14-11-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2007/051299

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/02 H01M4/74		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 870 639 A1 (ELECTRICITE DE FRANCE [FR]) 25 novembre 2005 (2005-11-25) cité dans la demande le document en entier -----	1-13, 18-20
Y	EP 0 717 457 A2 (KATAYAMA TOKUSHU KOGYO KK [JP]) 19 juin 1996 (1996-06-19) colonne 1, ligne 7 - ligne 18 colonne 4, ligne 46 - ligne 55 colonne 5, ligne 38 - ligne 50 colonne 6, ligne 3 - ligne 9 colonne 6, ligne 21 - ligne 31 colonne 6, ligne 56 - colonne 7, ligne 4 colonne 7, ligne 29 - ligne 41 colonne 8, ligne 39 - ligne 53 colonne 9, ligne 19 - ligne 24 colonne 33, ligne 29 - colonne 36, ligne 10 ----- -/--	1-13, 18-20
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">30 août 2007</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">06/09/2007</div>
Norm 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 <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Gamez, Agnès</div>

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 762 142 A1 (LEICHLÉ GUY [FR]) 16 octobre 1998 (1998-10-16) page 1, ligne 8 - page 2, ligne 15 page 3, ligne 19 - ligne 21 page 4, ligne 1 - ligne 5 revendications 1-3,18 -----	1,2, 4-12, 18-20
Y	JP 01 239770 A (HITACHI MAXELL) 25 septembre 1989 (1989-09-25) abrégé -----	1,2, 4-12, 18-20
A	EP 0 936 687 A2 (CANON KK [JP] CANON KK) 18 août 1999 (1999-08-18) le document en entier -----	1-20
A	KR 2003 060 165 A (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 16 juillet 2003 (2003-07-16) abrégé -----	1-20
A	JP 62 198055 A (KOBE STEEL LTD) 1 septembre 1987 (1987-09-01) abrégé -----	1-20
A	WO 94/17224 A (OLIN CORP [US]) 4 août 1994 (1994-08-04) page 1, ligne 1 - ligne 11 page 5, alinéa 12 - page 6, alinéa 23 exemples 1-3 -----	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/051299

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2870639	A1	25-11-2005	CA 2566142 A1	01-12-2005
			EP 1756893 A2	28-02-2007
			WO 2005114766 A2	01-12-2005
EP 0717457	A2	19-06-1996	CA 2163819 A1	29-05-1996
			CN 1127433 A	24-07-1996
			DE 69514900 D1	09-03-2000
			DE 69514900 T2	05-10-2000
			JP 8213026 A	20-08-1996
			JP 2003193110 A	09-07-2003
			TW 492214 B	21-06-2002
FR 2762142	A1	16-10-1998	EP 0883201 A1	09-12-1998
JP 1239770	A	25-09-1989	AUCUN	
EP 0936687	A2	18-08-1999	DE 69900562 D1	24-01-2002
			DE 69900562 T2	29-05-2002
			DE 69907446 D1	05-06-2003
			DE 69907446 T2	06-05-2004
			JP 3624088 B2	23-02-2005
			JP 11214005 A	06-08-1999
			US 2003143464 A1	31-07-2003
KR 2003060165	A		AUCUN	
JP 62198055	A	01-09-1987	AUCUN	
WO 9417224	A	04-08-1994	AU 674565 B2	02-01-1997
			AU 5993794 A	15-08-1994
			BR 9405673 A	14-11-1995
			CA 2154463 A1	04-08-1994
			CN 1116860 A	14-02-1996
			EP 0681617 A1	15-11-1995
			JP 8505903 T	25-06-1996
			PL 310003 A1	13-11-1995
			SG 43837 A1	14-11-1997