

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 139 950

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 22 09559

51 Int Cl⁸ : H 01 M 4/13 (2022.01), H 01 M 50/46, 4/36, 4/62,
10/05

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 21.09.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.03.24 Bulletin 24/12.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : *Ayouni Noufel* — FR.

72 Inventeur(s) : *Ayouni Noufel*.

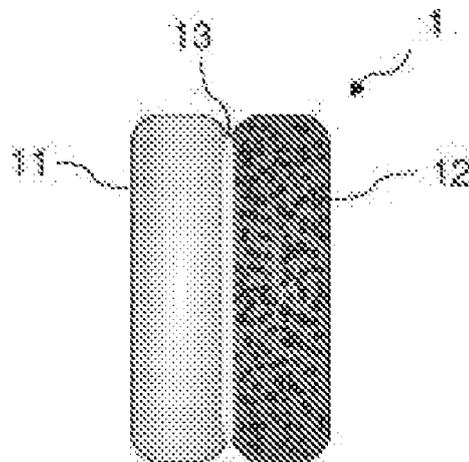
73 Titulaire(s) : *Ayouni Noufel*.

54 Mandats : à l'état solide et une méthode de
fabrication de la batterie.

57 L'invention concerne une méthode pour fabriquer une

batterie sans électrolyte liquide et/ou une batterie à l'état solide, la méthode comportant la mise à disposition d'un mélange cathodique de composants comportant un matériau actif de cathode et un agent réactif, ledit mélange de composants four-

nissant de préférence au moins les constituants d'une cathode, et ledit mélange de composants comportant au moins un matériau conducteur; la mise à disposition d'une anode et l'induction de la formation in situ d'une couche de passivation fonctionnant comme séparateur entre l'anode et la cathode. L'invention concerne également une batterie et un ensemble pour fabriquer une batterie.



FR 3 139 950 - A1



Description

Titre de l'invention : Une batterie à l'état solide et une méthode de fabrication de la batterie

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne une nouvelle méthode pour préparer une batterie, la batterie obtenue par la méthode ainsi qu'une batterie sans électrolyte liquide et/ou une batterie à l'état solide.
- [0002] **Etat de la technique et problèmes à l'origine de l'invention**
- [0003] En plusieurs aspects, l'énergie électrique représente la forme d'énergie la plus intéressante car elle peut être convertie en d'autres formes d'énergie de manière relativement facile.
- [0004] Pour plusieurs raisons, la production de l'énergie électrique ne coïncide dans la plupart des cas pas avec les besoins d'énergie actuels. En effet, la consommation de l'énergie électrique est soumise aux habitudes quotidiennes et au rythme circadien des consommateurs et varie également en fonction des saisons. Ensuite, dans des applications électriques mobiles, telles que les véhicules électriques, il est nécessaire de disposer de l'énergie électrique stockée. Enfin, de plus en plus d'appareils sont alimentés par des batteries. Pour ces raisons, entre autres, les batteries attirent de plus en plus d'intérêt.
- [0005] Les batteries sont des dispositifs contenant des composants susceptibles de générer l'énergie électrique moyennant des réactions électrochimiques qui ont lieu dans la batterie, par exemple, lorsque celle-ci est connectée à un circuit électrique externe. De manière plus générale, les batteries sont des dispositifs permettant de stocker l'énergie électrique.
- [0006] Les batteries au lithium sont largement disponibles dans le commerce. Elles peuvent être composées d'une anode, d'un électrolyte, d'un séparateur, d'une cathode, de deux collecteurs de courant métalliques et d'un emballage métallique. L'anode est généralement faite de polymère PVDF chargé de poudre de graphite. La cathode est généralement faite de polymère PVDF chargé d'oxyde métallique, tel que l'oxyde de lithium-nickel-manganèse-cobalt ou l'oxyde lithium-fer-phosphate et du carbone SP. Les séparateurs sont généralement constitués d'un film polymère plastique mince et poreux les électrolytes sont généralement constitués d'électrolyte non aqueux avec un sel de lithium dissous. Les collecteurs de courant sont généralement faits de feuille d'aluminium et de feuille de cuivre. Les emballages ou protections métalliques dans lesquels tous les éléments cités juste avant sont emballés est généralement faits d'aluminium ou inox. Les défis actuels des batteries au lithium sont la durée de vie, la

capacité d'énergie, la sécurité, et la réduction des frais de fabrication. Dans le cadre de la présente invention, un autre objectif est de limiter les déchets toxiques et de réduire l'impact écologique en général, par exemple l'émission de CO₂ et l'utilisation des matières premières.

- [0007] Une nouvelle classe de batteries au lithium a été étudiée au cours des dernières décennies pour une application commerciale visant à remplacer l'électrolyte non-aqueux des batteries au lithium. Ce sont des batteries à l'état solide qui utilisent un électrolyte solide au lieu d'un électrolyte liquide non-aqueux. La batterie tout solide a l'avantage d'être plus sûre que l'électrolyte liquide utilisé dans la batterie au lithium, ce qui empêche la batterie de prendre feu. Par conséquent, il n'est pas nécessaire d'avoir des composants pour la sécurité. De plus, cette approche permet l'utilisation d'une anode en lithium métal, permettant d'atteindre une capacité plus élevée. Enfin, elle permet d'avoir une densité d'énergie gravimétrique et spécifique plus élevée. Cependant, il est toujours nécessaire de simplifier l'intégration pour la fabrication, d'augmenter leur cycle de vie et de réduire le coût des batteries tout solide à grande échelle.
- [0008] Le document US 3,937,635 divulgue une batterie comportant une anode en lithium et une cathode comportant une source d'iode. Un séparateur est placé entre l'anode et la cathode, et un électrolyte en lithium iode se forme de manière spontanée à la surface de l'anode lors de l'assemblage. Toutefois, cette batterie nécessite un nombre relativement élevé de pièces et de couches différentes.
- [0009] WO 2017/023884 A1 divulgue une batterie comportant une cathode en iode élémentaire, une anode comportant du lithium ou de l'argent métallique, et de l'iodure entre l'anode et la cathode servant comme séparateur et électrolyte. La formation de l'iodure d'argent à la surface de l'argent métallique a été observé. L'ensemble de la batterie peut se constituer, y compris la cathode en iode, à partir d'un mélange de l'iodure d'argent et de l'iodure de lithium en présence d'un potentiel extérieur appliqué sur des collecteurs de courant.
- [0010] Un objectif de l'invention est de réaliser une batterie primaire ou secondaire de manière simple, à un coût avantageux, et de préférence une batterie sans électrolyte liquide. Une telle batterie permettrait d'éviter les inconvénients des batteries à électrolyte liquide.
- [0011] Il est un autre objectif de l'invention de réaliser une batterie à base de matériaux non-toxiques, par exemple une batterie compostable.
- [0012] Un autre objectif de l'invention est la mise en œuvre d'une plateforme et/ou d'une approche généralisée qui peut être appliquée avec différent types d'espèces redox et/ou de cation métalliques, par exemple.
- [0013] Un objectif de l'invention est de mettre en œuvre une batterie dans laquelle

l'utilisation d'un collecteur de courant n'est pas obligatoire dans tous les cas, selon le métal et/ou cation utilisé.

Résumé de l'invention

[0014] Par un aspect, la présente invention concerne une méthode pour fabriquer une batterie sans électrolyte liquide et/ou une batterie à l'état solide, la méthode comportant :

- la mise à disposition d'un mélange cathodique de composants comportant un matériau actif de cathode et un agent réactif, ledit mélange de composants fournissant de préférence au moins les constituants d'une cathode, et ledit mélange de composants comportant au moins un matériau conducteur;
- la mise à disposition d'une anode;
- l'induction de la formation *in situ* d'une couche de passivation fonctionnant comme séparateur entre l'anode et la cathode.

[0015] Par un aspect, la présente invention concerne une batterie qui peut être obtenue par la méthode selon l'invention.

[0016] Par un aspect, la présente invention concerne une batterie sans électrolyte liquide et/ou une batterie à l'état solide comportant une cathode, une anode, un séparateur du type interface solide-électrolyte (SEI).

[0017] Par un aspect, la présente invention concerne un ensemble pour l'assemblage d'une batterie, l'ensemble comportant une anode et un mélange cathodique de composants comportant un matériau actif de cathode et un agent réactif, ledit mélange de composants fournissant de préférence au moins les constituants d'une cathode, et ledit mélange de composants comportant au moins un matériau conducteur, caractérisé en ce qu'un cation choisi parmi les cations de magnésium, fer, zinc, aluminium, nickel, lithium, sodium, potassium, calcium, manganèse, d'indium, vanadium, zirconium, lanthane, bore, silicium, cobalt, étain, titane, hydrogène est présent dans la mélange de composants, de préférence dans ledit agent réactif, ledit ensemble permettant la préparation d'une batterie suite à la mise en contact de l'anode avec une cathode formée à partir dudit mélange cathodique de composants.

[0018] D'autres aspects et des modes de réalisation préférés de l'invention sont définis dans les revendications dépendantes et dans la description ci-après.

Description des dessins

[0019] Les caractéristiques et les avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture d'une description nullement limitative de trois formes d'exécution préférentielles. Cette description est donnée uniquement à titre d'exemple, et faite en se référant aux figures schématiques dans lesquelles :

[0020] La [Fig.1A] est une vue schématique d'une anode et d'une cathode avant l'assemblage

de la batterie selon un premier mode de réalisation.

- [0021] La [Fig.1B] est une vue schématique de la batterie de la [Fig.1A] suite à assemblage de l'anode et de la cathode et la formation *in situ* d'un séparateur et/ou électrolyte solide.
- [0022] La [Fig.2] est une vue schématique d'une batterie selon un autre mode de réalisation.
- [0023] La [Fig.3] est une vue schématique d'une batterie sous forme de pile à bouton selon encore un autre mode de réalisation.
- [0024] **Description détaillée des modes de réalisations préférés**
- [0025] La présente invention concerne une méthode pour fabriquer une batterie, ainsi qu'une batterie qui peut être obtenue, par exemple, par la méthode. La méthode concerne également un cadre et/ou un ensemble permettant de manière générale de préparer une batterie selon un modèle généralisable et sur la base d'un grand choix de constituants.
- [0026] La méthode comporte la mise à disposition d'une anode. Dans un mode de réalisation, l'anode comporte l'un ou plusieurs choisis parmi un métal dans sa forme métallique, le graphite, le carbone dure (hard carbon), le charbon actif, un alliage métallique, un oxyde métallique, et une combinaison de plusieurs des matériaux précités.
- [0027] Dans un mode de réalisation préféré, l'anode comporte un matériau choisi parmi un métal dans sa forme métallique, le graphite ou le carbone dure, de préférence le métal dans sa forme métallique. Comme sera décrit plus loin ci-après, l'anode est de préférence susceptible de contribuer ou d'assister à la formation *in situ* d'une couche de passivation qui servira comme séparateur entre l'anode et la cathode. Les métaux dans leurs formes métalliques sont considérés comme étant réactif. Dans une batterie lithium-ion il sera possible d'utiliser du graphite, par exemple, du graphite lithié. Dans une batterie aux ions de sodium il serait possible d'utiliser le carbone dur comme composant de l'anode, par exemple du carbone dur sodié.
- [0028] Dans un mode de réalisation, l'anode est une plaque et/ou plaquette métallique. Dans un mode de réalisation, l'anode est un fil et/ou une bande métallique.
- [0029] Dans le cadre du présent descriptif, l'expression *in situ* se réfère à une génération de l'élément concerné, généralement le séparateur et/ou la SEI, lorsque les éléments principaux, comme l'anode et la cathode, ont été assemblés et/ou mis ensemble, par exemple dans une configuration qui correspond à celle de la batterie finale. Il est aussi possible de considérer l'élément formé *in situ* comme électrolyte solide.
- [0030] La méthode comporte de préférence la mise à disposition d'une cathode. Dans un mode de réalisation préféré, la cathode est fabriquée à partir d'un mélange de composants comportant tous les éléments en dehors de l'anode nécessaire à la formation de l'ensemble fonctionnel anode-séparateur-cathode.
- [0031] Dans un mode de réalisation, la méthode de l'invention comporte la mise à disposition d'un mélange de composants comportant un matériau actif de cathode et un

agent réactif. De préférence, ledit mélange de composants comporte au moins un matériau conducteur.

- [0032] Le matériau actif de la cathode est un composant qui participe à la réaction redox où les espèces ioniques sont réduites ce qui permet d'obtenir un potentiel et ainsi un courant électrique pour alimenter un appareil. Le matériau actif peut intercaler des ions hydrogène et/ou des ions métalliques et/ou anions ou adsorber des ions hydrogène et/ou des ions métalliques et/ou des anions ou effectuer une réaction conversion de ce même matériau.
- [0033] Le matériau actif de la cathode peut comporter un ou plusieurs des éléments chimique suivants : lithium, sodium, potassium, magnésium, calcium, manganèse, zinc, fer, aluminium, cuivre, nickel, vanadium, chrome, titane, zirconium, molybdène, plomb, sélénium, lanthane, strontium, scandium, yttrium, cobalt, baryum, niobium, ruthénium, phosphore, palladium, platine, or, argent, cadmium, tantale, bore, carbone, azote, oxygène, fluor, chlore, iode, gallium, germanium, arsenic, indium, étain, antimoine, iridium, bismuth, hydrogène, soufre, silicium ou des alliages de ceux-ci.
- [0034] Dans un mode de réalisation, le matériau actif de la cathode peut être un matériau actif à base de carbone comme : le charbon actif, le charbon poreux conducteur, le graphite, le graphène, l'oxyde de graphène et le carbone dur.
- [0035] Dans un mode de réalisation, le matériau actif de la cathode peut être un matériau poreux comme : un métal organique framework (MOF) ou argile ou polymère organique ou polymère métallo-organique poreux conducteur ou non conducteur.
- [0036] Dans un mode de réalisation, le matériau actif de la cathode peut être un matériau actif d'intercalation et/ ou de réaction de conversion tel que ceux utilisés dans les batteries ordinaires au lithium, sodium, magnésium, zinc, aluminium comme le dioxyde de manganèse, l'oxyde de lithium-fer-phosphate (LFP), l'oxyde de nickel-manganèse-cobalt (NMC), l'oxyde de nickel-cobalt-aluminium (NCA), l'oxyde de vanadium (V_2O_5), l'oxyde de titane (TiO_2), le bleu de Prusse, le sodium-vanadium-phosphate-fluore (NVPF), le dichromate de sodium, le bismuthate de sodium, le dioxyde de plomb ou l'oxygène ou l'azote ou le dioxyde de carbone.
- [0037] Dans un mode de réalisation, le matériau actif de la cathode peut être un matériau à base de soufre comme : le soufre, le sulfure de fer, le sulfure de molybdène, le sulfure de manganèse, le sulfure de titane, le sulfure de nickel, le sulfure de zinc ou le polymère riche en soufre ou tout sulfure métallique du matériau élémentaire cité ci-dessus dans la section.
- [0038] Dans un mode de réalisation, le matériau actif de la cathode peut être une matière organique comme l'acide et/ou le sel métallique du composé suivant : benzoquinone; ascorbate ; Rhodizionate ; 2,5-dihydroxytéréphtaliques; 4-hydroxyisophtaliques 5-Ethynyl-1,3-benzènedicarboxyl; 5-Cyano-1,3 ; benzénédicamyliques ; phtalique

Anhydride tétrachlorophtalique; tétrafluorotéphalique Phtalate de diisodécyle; 4-hydroxyisophtaliques 2,5-Dihydroxytéphalique; 3-Fluorophtalique ; téphalique ; 2-Bromoterephthalic ; 2-hydroxytéphaliques Phtalate de monoéthyle ; salicylique phtalate de mono-cyclohexyle ; tétrafluorophtalique Phtalate de diisopropyle ; Phtalate de dihexyle ; Phtalate de ditridecyle ; Phtalate de diéthyle ; Phtalate de dibutyle ; de diméthyle téphalate ; d'isophtalate de diméthyle 4-aminophtaliques ; isophtalique ; de phtalate de diméthyle 2-nitrotéphaliques ; trimésiques Tetracyanoquino.

- [0039] Dans un mode de réalisation, le matériau actif de la cathode peut être un carbone conducteur électrique comme : carbone super P ou graphite ou graphène ou oxyde de graphène ou carbone MCMB ou du charbon organique.
- [0040] Dans un mode de réalisation préféré, le matériau actif de la cathode comporte un matériau choisi parmi le charbon végétal, le graphite, le noir de carbone, le dioxyde de manganèse, l'oxyde de lithium-fer-phosphate (LFP), l'oxyde de nickel-manganèse-cobalt (NMC), l'oxyde de nickel-cobalt-aluminium (NCA), l'oxyde de vanadium (V₂O₅), l'oxyde de titane (TiO₂), le bleu de Prusse, le sodium-vanadium-phosphate-fluore (NVPF), le spinnel Mn₂O₄, le soufre, le benzoquinone, le rhizonate.
- [0041] Le mélange de composants pour la préparation de la cathode comporte de préférence un agent réactif. Dans un mode de réalisation, l'agent réactif va fonctionner en tant qu'agent oxydant. L'agent réactif est un agent qui est susceptible de réagir de préférence avec l'anode et/ou la cathode pour contribuer à la génération d'une SEI ("Solid Electrolyte Interphase"). Le SEI est une couche de passivation, formée de préférence *in situ*, qui fonctionnera comme séparateur entre l'anode et la cathode. La formation de la SEI et ainsi du séparateur est décrit plus loin ci-après. Le séparateur fonctionne comme un isolant, tout en laissant diffuser des ions entre l'anode et la cathode lors du fonctionnement de la batterie.
- [0042] Une grande variété de matériaux peut être utilisée comme agent réactif. Dans un mode de réalisation préféré, l'agent réactif est un sel d'halogénure métallique, par exemple choisi parmi NaCl, LiCl, MgCl₂, KCl, CuCl₂, CaCl₂, MnCl₂, ZrCl₄, LaCl₃. De préférence, l'agent réactif est susceptible de réagir avec l'anode, de préférence une anode métallique pour former le SEI. De préférence, l'agent réactif et le matériau de l'anode sont choisis l'un en fonction de l'autre, de manière à permettre la génération, de préférence *in situ*, d'un SEI.
- [0043] Une grande variété de matériaux peut être utilisée comme agent réactif. Dans un mode de réalisation, l'agent réactif comporte un sel inorganique métallique et/ou acide et/ou un sel organique métallique et/ou acide comme la famille des halogènes, des sulfates, des nitrates, des persulfates, des peroxydes, des trifluorométhanosulfonates,

des hexafluorophosphates, des carboxylique, des aromatique, des citrates, des acétates, des permanganates, des carbonates.

- [0044] Dans un mode de réalisation, l'agent réactif comporte un oxyde métallique comme : dioxyde de manganèse, dichromate, trioxyde de chrome, oxyde de plomb, oxyde de zinc, oxyde de titane, oxyde de lithium, oxyde de sodium, oxyde de zirconium, oxyde de lanthane, oxyde d'aluminium, oxyde de silicium.
- [0045] Dans un mode de réalisation, l'agent réactif comporte un sulfure comme : soufre, sulfure de fer, sulfure de molybdène, sulfure de manganèse, sulfure de titane, sulfure de nickel, sulfure de zinc.
- [0046] Dans un mode de réalisation, l'agent réactif comporte un cation métallique comme un ou plusieurs choisi parmi : Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ag^{+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} et K^{+} , Na^{+} , In^{+} , Zr^{2+} , La^{3+} , Nb^{3+} .
- [0047] Dans un mode de réalisation, l'agent réactif peut être gazeux comme : dioxygène, dioxyde d'azote, diazote, ozone, dioxyde de carbone, dichlore, dioxyde de soufre.
- [0048] Dans un mode de réalisation, l'agent réactif peut comporter un solvant aqueux ou non aqueux comme : l'eau, l'acétone, l'éthanol, le diméthyle carbone, le carbonate d'éthyle.
- [0049] Ces sels ou oxydes ou gaz ou cations métalliques ou sulfures ou solvants peuvent être différents selon les charges utiles de l'anode et de la cathode en fonction de leur réactivité par rapport aux uns les autres.
- [0050] L'agent réactif peut être un solvant qui peut catalyser et/ou former le SEI utilisé pendant le processus de fabrication et qui peut augmenter la conductivité ionique, par exemple une électrode qui utilise un liant dissous dans un solvant comme l'eau ou l'éthanol, ou l'acétone qui s'évapore peut réagir avec l'anode et/ou la cathode pendant l'assemblage de la batterie pour former ou aider à la formation de la SEI avec les caractéristiques décrites dans ce document, aussi par exemple une pâte peut être fabriquée et trempée dans un électrolyte organique qui s'évapore lors de l'assemblage de la batterie et réagit avec l'anode et / ou la cathode pour former ou aider à la formation de la SEI.
- [0051] Dans un mode de réalisation préféré, l'agent réactif est choisi parmi les sels d'halogénure métalliques, de préférence parmi les sels chlorure métalliques, de préférence choisis parmi le $NaCl$, $LiCl$, $MgCl_2$, KCl , $CuCl_2$, $CaCl_2$, et des combinaisons comportant deux ou plus des éléments précités.
- [0052] Dans un mode de réalisation, l'agent réactif contient le cation d'un métal présent dans l'anode, de préférence du même métal de l'anode si cette dernière comprend le métal sous sa forme métallique.
- [0053] Selon un mode de réalisation, l'anode comporte un métal sous forme métallique, et l'agent réactif est un sel comportant le même métal sous forme cationique. De préférence, l'anion du sel comporte un halogénure, de préférence du chlorure. Par exemple, dans une anode comportant du magnésium métal, l'agent réactif comporte un

cation de magnésium.

- [0054] Dans un autre mode de réalisation, l'anode est métallisée à l'aide du métal présent dans l'agent réactif. Par exemple, l'anode comporte du graphite métallisé, par exemple du graphite lithié, et l'agent réactif comporte des ions de lithium. Selon un autre exemple, l'anode comporte du carbone dur sodié, et l'agent réactif comporte des ions de sodium.
- [0055] Dans un mode de réalisation préféré, le mélange de composants de la cathode comporte au moins un matériau conducteur électrique. Lorsque le matériau actif utilisé a déjà des propriétés de conduction, un conducteur séparé n'est pas nécessaire. De même, si le liant (décrit plus en détail ci-après) est présent et s'il est conducteur, un conducteur séparé n'est pas obligatoire.
- [0056] Dans un mode de réalisation préféré, le matériau conducteur comporte du carbone conducteur. Le carbone conducteur est de préférence un matériau carboné qui est utilisé pour augmenter la conductivité électronique des électrodes. De préférence, le carbone conducteur est choisi parmi le super carbone P, le graphite, le graphène, l'oxyde de graphène, le carbone MCMB, le charbon organique conducteur, le charbon poreux conducteur, et des combinaisons comportant deux ou plus des matériaux précités.
- [0057] Selon un mode de réalisation préféré, le matériau actif possède déjà des propriétés suffisantes de conducteur, et le matériau actif fonctionne ainsi également comme matériau conducteur. Dans un mode de réalisation, ledit matériau actif de cathode et ledit matériau conducteur sont le même matériau, de préférence un matériau à base de carbone.
- [0058] La teneur en carbone conducteur peut être réduite selon la préférence de l'homme du métier afin de diminuer délibérément la conductivité électronique de la cathode pour obtenir de meilleures performances. Par exemple un métal peu réactif comme par exemple le zinc ou le manganèse peut être assemblé avec un mélange de composant moins conducteur afin d'orienter le sens du courant de l'anode vers la cathode. Cela permet de ne pas avoir de court-circuit en ce que la SEI créée soit trop mince ou peut conductrice des ions.
- [0059] Dans un mode de réalisation préféré, la batterie fonctionnelle comporte un cation susceptible de migrer entre l'anode et la cathode pendant la décharge de la batterie. Dans le cas d'une batterie secondaire, le cation est de préférence susceptible de migrer en direction de la cathode puis réduit après avoir été oxydée à l'anode lors de la décharge de la batterie.
- [0060] Dans un mode de réalisation préféré, le cation est généralement est un cation métallique, par exemple choisi parmi les cations de magnésium, fer, manganèse, zinc, aluminium, lithium, sodium, potassium, calcium, manganèse, et d'indium et d'une com-

binaison de deux ou plus parmi les précités. De préférence, le cation est ajouté au mélange de composants de la cathode en tant qu'agent réactif et/ou qu'additif ionique, de manière à ce qu'il ne soit pas nécessaire de l'ajouter séparément. Dans un mode de réalisation préféré, le cation est libéré de l'anode, par exemple lorsque celle-ci est formée d'un métal sous sa forme élémentaire et/ou si l'anode comporte le métal.

- [0061] Dans un mode de réalisation préféré, le cation est ajouté en tant qu'élément cationique de l'agent réactif.
- [0062] Dans un mode de réalisation préféré, l'un, plusieurs ou tous choisis parmi ledit matériau actif, ledit agent réactif, ladite anode, et, si présent, ledit additif ionique est susceptible de dégager au moins un cation métallique choisi parmi les cations de magnésium, fer, lithium, sodium, potassium, calcium, manganèse, zinc, aluminium et d'une combinaison de deux ou plus parmi les précités.
- [0063] Dans un mode de réalisation préféré, ledit mélange de composants comporte un liant, de préférence choisi parmi les polymères.
- [0064] Le liant est de préférence un matériau qui maintient ensemble et agglomère ledit matériau actif, ledit agent réactif, ledit matériau conducteur si ce dernier est séparément ajouté, et ledit additif ionique s'il est présent. Le liant facilite de préférence l'assemblage de la batterie dans un processus rouleau à rouleau et qui permet une meilleure adhésion entre l'anode et la cathode lors de la création du SEI.
- [0065] Dans un mode de réalisation, le liant peut être un polymère biodégradable ou synthétique. Le liant peut comporter, par exemple, un ou plusieurs parmi : cellulose, carboxyalkylcellulose, par exemple carboxyméthylcellulose, acétate de cellulose, fluorure de polyvinylidène, polytétrafluoroéthylène, oxyde de polyéthylène, oxyde de polypropylène, sulfure de polyphénylène, oxyde de polyphénylène, polyéthylène, polyéther éther cétone, polyphthalamide, polypyrrole, polyaniline, polysulfone, xydar, polyacrylonitrile, dextrine.
- [0066] Dans un mode de réalisation, ledit mélange de composants comporte en outre un additif ionique. L'additif ionique est de préférence ajouté au mélange de composants de préférence sous forme d'un sel. Ledit additif ionique comporte de préférence un anion et/ou un cation contribuant à la mobilité des ions par exemple au sein de la cathode et/ou de l'anode toute entière.
- [0067] De préférence, l'additif ionique augmente la densité d'énergie ainsi que la puissance de la batterie.
- [0068] Il convient de noter que l'additif ionique et l'agent réactif sont de préférence ajoutés sous forme d'un sel. L'agent réactif est un constituant obligatoire du mélange cathodique de composants et l'additif ionique est facultatif. Si l'additif ionique est présent, il s'agit d'un additif différent de celui de l'agent réactif. Ceci est différent de la situation du matériau conducteur décrite ci-dessus, qui peut être constitué par le

matériau actif de cathode, si ce dernier matériau est conducteur, ou encore par le liant, si le liant est conducteur. Le matériau conducteur et le matériau actif de cathode peuvent être le même seul matériau. De manière similaire, le liant et/ou le matériau conducteur pourrait être le même matériau. Enfin, il serait possible que le matériau actif, le matériau conducteur et le liant soient présents sous forme d'un seul matériau.

- [0069] De manière générale, seulement le matériau actif de cathode et le conducteur de courant sont potentiellement présents sous forme d'un seul matériau, de préférence sous forme d'un carbone conducteur possédant la propriété de matériau actif.
- [0070] Dans un mode de réalisation, l'additif ionique permet d'obtenir une batterie secondaire, en fonctionnant comme agent d'intercalation au niveau de la cathode, permettant à l'espèce redox de s'attacher de manière réversible à la cathode, et/ou d'être réduit de manière réversible dans la cathode.
- [0071] L'additif ionique peut être un conducteur ionique solide monovalent, divalent ou trivalent qui peut être à base de polymère, à base de sulfure, à base d'oxyde, à base de céramique, à base de vitrocéramique, à base d'halogénures, comme par exemple : un mélange d'oxyde de polyéthylène (PEO) et le sel de LiTFSI, le chlorure de lithium-indium (Li_3InCl_6), le thiophosphate de lithium ($\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}$), $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, le $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF) et le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO).
- [0072] Dans un mode de réalisation, l'additif ionique, lorsqu'il est présent, comporte au moins un cation de métal, de préférence du même métal susceptible d'être libéré du mélange cathodique de composants, de préférence le même cation présent dans l'agent réactif. Selon un mode de réalisation préféré, l'anode comporte sous sa forme élémentaire ledit cation.
- [0073] Dans un mode de réalisation, la mise à disposition d'un mélange de composants comporte l'ajout d'un solvant. Le but du solvant est de faciliter le mélange et/ou de générer une pâte qui assiste au façonnement de la cathode. De préférence, les composants secs et le solvant sont mélangés jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Par exemple, les composants du mélange des composants cathodiques peuvent être transformés en une pâte, qui peut être directement appliquée sur l'anode, ou qui peut être déposée sous forme d'un film, ou dans une forme vide, afin d'obtenir la cathode suite à l'évaporation du solvant. La cathode peut être découpée, par exemple en coupant le film déposé ou la forme suite au séchage.
- [0074] Le solvant est de préférence choisi parmi l'eau et les solvants organiques. Le solvant peut être polaire ou apolaire et peut être protique ou aprotique. De préférence, un solvant polaire est utilisé. Par exemple, le solvant est choisi parmi l'eau, l'éthanol, l'acétone, le diméthyle de carbone, et le carbonate d'éthyle.
- [0075] Il convient de noter que la cathode peut également être formée sans l'utilisation d'un solvant. Par exemple, le mélange des composants de la cathode peut être comprimé de

manière à former une forme souhaitée, par exemple une pastille, qui est ensuite utilisée directement en tant que cathode. Selon un autre exemple, le mélange de composants de la cathode peut directement être comprimé avec l'anode dans un mode d'assemblage final.

- [0076] Sans vouloir être liée par la théorie, le présent inventeur de cette invention estime que la chimie opérationnelle de la batterie est innovatrice. La présente invention divulgue une nouvelle chimie de batterie concernant une cathode chargée en sels sous forme dissoute et/ou amorphe dans un solide qui associés notamment à un métal créent la batterie selon l'invention. Elle constitue un mode de réalisation extrêmement facile à industrialiser.
- [0077] Comme il a été mentionné, la préparation du mélange de composants de la cathode comporte en général l'ajout d'un sel, par exemple sous forme de l'agent réactif ou, le cas échéant, de l'additif ionique. Dans tous les cas, la batterie contiendra des espèces redox chargées, des anions et/ou des cations, susceptible de cristalliser, notamment en l'absence d'un solvant liquide et/ou d'un électrolyte.
- [0078] De préférence, l'un ou plusieurs choisis parmi le matériau actif, le matériau conducteur, l'additif ionique et/ou le liant sont choisis de manière à empêcher la cristallisation du ou des sels ajoutés, notamment lorsque le solvant est évaporé. Ces composants sont de préférence choisis de manière à permettre et/ou faciliter la dissolution des sels en milieu sec dépourvu de solvant, par exemple de l'agent réactif, et/ou de favoriser la forme amorphe, complexée et/ou dissoute du sel en milieu sec dépourvu de solvant. De cette manière, un électrolyte liquide est de préférence absent, car les composants de l'anode permettent aux ions de migrer dans la matrice formée par la cathode. La présence des ions dans le mélange de composants est grâce au choix des composants, par exemple du matériau actif, de l'agent réactif, de l'agent conducteur et/ou du liant. Un, plusieurs ou de préférence tous ces composants sont choisis pour favoriser la forme ionique ou amorphe, non-cristalline des sels, même si un solvant n'est pas utilisé ou lorsque le solvant est évaporé.
- [0079] Dans un mode de réalisation préféré, ledit matériau actif de cathode, ledit matériau conducteur et, le cas échéant, ledit liant, sont choisis de manière à permettre la présence sous forme amorphe et/ou sous forme complexé des sels ajoutés dans le mélange de composants.
- [0080] De préférence, l'un ou plusieurs choisis parmi l'agent actif, le matériau conducteur et/ou le liant sont poreux et/ou la cathode obtenue avec l'un ou plusieurs de ces composants est poreuse et permet d'absorber et/ou de complexer les atomes ou molécules sous leur forme anionique et/ou cationique.
- [0081] Dans un mode de réalisation, la méthode comporte la préparation de la cathode. La cathode est préparée à partir du mélange cathodique de composants. De préférence, ces

composants comprennent un matériau actif et un agent réactif. De préférence, un liant est également ajouté pour former le mélange. Si ni matériau actif ni le liant ne sont pas conducteurs, un matériau ayant des propriétés de conduction électrique est ajouté séparément. Certains matériaux actifs ont des propriétés de conducteur. Dans ce cas, un conducteur séparé n'est pas nécessaire.

- [0082] D'autres composants, par exemple un additif ionique, peuvent être ajoutés au mélange de composants.
- [0083] De préférence, ces composants du mélange cathodique de composants sont ajoutés sous forme de poudres, et/ou de polymères.
- [0084] Dans un mode de réalisation préféré, le matériau actif, le matériau conducteur et/ou le liant sont capables d'absorber et/ou de complexer des sels, molécules, etc, sous forme ionique. Ceci s'applique en particulier pour l'agent réactif, qui est de préférence ajouté sous forme d'un sel, de préférence d'un halogénure métallique.
- [0085] La cathode est préparée de préférence par l'ajout d'un solvant pour mélanger et, le cas échéant, contribuer à la dissolution des composants, afin de former une pâte homogène. La pâte homogène est ensuite déposée et séchée. En raison de ce qui précède, la présence du solvant au mélange cathodique des composants est en principe optionnel.
- [0086] Dans un mode de réalisation préféré, la méthode comporte la formation d'une cathode en comprimant ledit mélange de composants, de préférence en utilisant une pression et une température suffisamment élevée et/ou une température choisie pour assumer une forme définie, condensée et/ou solide, de préférence durant l'assemblage final de la batterie c'est à dire comprimé directement avec l'anode.
- [0087] Dans un mode de réalisation préféré, la méthode comporte l'induction de la formation *in situ* d'une couche de passivation. De préférence, cette étape comporte la mise en contact du mélange de composants avec l'anode.
- [0088] Selon un exemple, une cathode est formée à partir du mélange de composants, et la cathode formée est ensuite mise en contact avec l'anode. Dans le cas où une pâte a été formée en ajoutant un solvant aux composants secs du mélange cathodique de composants, il est possible de sécher le mélange afin d'obtenir la cathode finale. Cette dernière est mise en contact avec l'anode.
- [0089] Selon un autre exemple, le mélange de composants comportant le solvant, par exemple la pâte mentionnée ci-dessus, est directement mise en contact avec l'anode. Dans ce cas, le solvant est de préférence évaporé après l'assemblage de l'anode et de la cathode, ce qui est aussi couvert par la présente invention.
- [0090] Dans un mode de réalisation, ledit mélange de composants est une pâte comportant un solvant, ladite pâte étant mise en contact avec ladite anode, ou ladite pâte étant séchée avant la mise en contact du mélange de composant séché avec ladite anode.

- [0091] Comme l'homme du métier le sait, certains composants, comme le lithium métal ou les sels de lithium, sont réactifs en présence d'air et/ou d'humidité, raison pour laquelle la fabrication de la cathode et l'assemblage de la batterie doivent être effectués dans une ambiance protégée ou atmosphère inerte, comme une atmosphère privée d'oxygène, d'azote et d'humidité par exemple dans une chambre sous un gaz inerte comme l'argon ou dans une chambre privée d'humidité dans l'air.
- [0092] De manière surprenante, la mise en contact de la cathode préparée comme décrite et de l'anode engendre la création *in situ* d'une couche de passivation fonctionnant à la fois comme séparateur et d'électrolyte solide.
- [0093] Alors que cette couche de passivation se forme de manière spontanée, l'invention n'empêche pas la préparation séparée d'un film ayant une composition analogue à la couche de passivation et l'assemblage de la batterie en plaçant le film entre l'anode et la cathode. Dans ce cas, une batterie fonctionnelle peut être obtenue également. Il serait également possible d'utiliser un séparateur ayant une composition autre que celui de la couche de passivation formée spontanément. En principe, la création séparée du séparateur et l'assemblage à l'aide du séparateur séparé constitue une étape en plus et n'est pas considéré comme avantageux selon l'invention, car cette étape n'est pas obligatoire. Selon une autre optique, cette étape séparée pourrait être considérée comme étant avantageuse, même s'il s'agit d'une ou plusieurs étapes additionnelles, lorsqu'elles permettent de mieux définir la constitution et/ ou la dimension du séparateur ou encore lorsqu'elles permettent d'éviter le déroulement d'une réaction chimique qui ne peut pas être contrôlée.
- [0094] Dans certains modes de réalisation, la batterie de l'invention peut être fabriquée sans collecteur de courant et/ou peut être dépourvue de collecteur de courant. Dans un mode de réalisation, la batterie est dépourvue de collecteur de courant anodique. Dans un mode de réalisation, la batterie est dépourvue d'un collecteur de courant cathodique. Dans un mode de réalisation, la batterie est dépourvue des deux collecteurs de courant.
- [0095] La [Fig.1A] montre une anode 11 et une cathode 12 avant la mise en contact. La [Fig.1B] montre une batterie 1 sans collecteur de courant. La batterie 1 comporte une anode 11, une cathode 12, et le séparateur 13. La [Fig.1C] montre une batterie 2 comportant un collecteur de courant anodique 21 en plus des constituants précités. La [Fig.1D] montre une batterie 3 comportant un collecteur de courant anodique et un collecteur de courant cathodique 22.
- [0096] Une configuration avec un ou aucun collecteur de courant est envisageable en raison de la conductivité élevée éventuelle de l'anode et de la cathode. Comme décrit ci-dessus, l'anode peut être réalisée sous forme d'un métal, par exemple un fil ou une plaque métallique, raison pour laquelle un collecteur de courant séparé n'est pas nécessaire dans tous les cas. Du côté de la cathode, elle contient nécessairement un

matériau conducteur, raison pour laquelle un collecteur de courant cathodique peut être absent. En outre la possibilité d'utiliser des matériaux non-toxiques et biodégradables, la batterie est de préférence à l'état solide et donc sans électrolyte, ce qui permet de fabriquer la batterie sans emballage et dépourvue de collecteur de courant supplémentaire, en outre les collecteurs de courant peuvent être prévus par le constructeur d'appareils susceptible d'accueillir une batterie parmi de la présente invention.

- [0097] La [Fig.2] montre une batterie 4 comportant un fil métallique fonctionnant comme anode 31 et la cathode 32 étant déposée sur une partie de l'anode. Le séparateur 33 formé *in situ* est indiqué à la [Fig.2], alors qu'il ne serait pas visible depuis l'extérieur, car il est couvert par la cathode et présent entre l'anode et la cathode afin d'empêcher un court-circuit.
- [0098] Dans les configurations de piles classiques, les collecteurs de courant sont présents dans la construction générale, et l'invention sera ainsi en général réalisée avec des collecteurs de courant. De même, lorsqu'un des composants doit être protégé, comme par exemple le lithium, un boîtier, habillage ou une protection est obligatoire.
- [0099] La [Fig.3] montre une batterie 5 sous forme de pile à bouton, comportant une anode 51, une cathode 52, des collecteurs de courant anodique et cathodiques 61 et 62, respectivement, une bague pour sceller 230, un ressort 55 et une case ou protection positive 65. Le séparateur 13 formé *in situ* est également présent. Le collecteur de courant anodique fonctionne aussi comme case ou protection négative (du côté de l'anode).
- [0100] Lorsqu'un collecteur de courant est présent (ou les deux), il peut être choisi parmi les métaux, des polymères (organiques) conducteurs, les fibres de carbone et les polymères chargés de carbone conducteur. Par exemple, le conducteur peut être choisi parmi l'aluminium, le cuivre, l'inox, le zinc, le fer, l'inox, le graphite, le graphène, la polyvinylpyrrolidone, et la polyaniline.
- [0101] Le collecteur de courant ne participe généralement pas aux réactions d'oxydoréduction, s'il y a une activité redox dans les collecteurs de courant pendant la charge ou la décharge.
- [0102] Cependant, dans les modes de réalisation dans lesquelles une protection des constituants n'est pas nécessaire, par exemple dans le cas d'une batterie au magnésium, la possibilité de renoncer au collecteur de courant implique également une grande liberté au niveau de la forme et dimension de la batterie selon l'invention. En raison de l'absence d'un boîtier, de l'habillage ou/ou d'une protection, la batterie peut être créée avec une forme quelconque et la forme peut ainsi être adaptée à un besoin et/ou une situation particulière, voire à toute situation.
- [0103] Comme décrit ci-dessus par rapport à la préparation de la cathode à partir de mélange de composants, il est facilement possible de donner une forme souhaitée quelconque à la

cathode, que ça soit par la compression, par exemple en l'absence d'un solvant, ou par la formation d'une pâte modulable et déformable en présence d'un solvant.

- [0104] Un aspect surprenant et avantageux de la présente invention est la mise à disposition d'une approche généralisée et/ou d'un cadre (frame-work) permettant de préparer des batteries primaires et/ou secondaires de préférence sans électrolyte liquide à partir d'un grand nombre de composants et suivant une méthode de fabrication généralisée. L'invention met en œuvre une méthode très simple et généralisée pour fabriquer une batterie dont les caractéristiques et/ou le type de batterie (le métal migrant sous forme d'un cation) peut être choisi en fonction du besoin, par exemple en fonction du potentiel électrique souhaité. Le concept de l'invention permet une adaptation aux batteries secondaires.
- [0105] Dans un mode de réalisation, l'invention concerne une batterie obtenue selon la méthode de fabrication divulguée dans le présent descriptif.
- [0106] Dans un mode de réalisation, l'invention concerne une batterie sans électrolyte liquide et/ou une batterie à l'état solide comportant une cathode, une anode, un séparateur du type interface solide-électrolyte (SEI).
- [0107] Dans un mode de réalisation, la batterie comporte un séparateur et/ou électrolyte solide formé *in situ*, suite à l'assemblage des constituants initiaux de la batterie, de préférence entre l'anode et la cathode.
- [0108] Dans un mode de réalisation, l'invention concerne une batterie dans laquelle la cathode comporte du carbone conducteur. Dans un autre mode de réalisation, le mélange de composants est dépourvu de carbone conducteur et comporte un matériau actif de cathode autre que du carbone conducteur.
- [0109] Dans un mode de réalisation, l'invention concerne une batterie dans laquelle ladite anode comporte l'un ou plusieurs choisis parmi un métal dans sa forme métallique, le graphite, le carbone dur (hard carbon), le charbon actif, un alliage métallique, un oxyde métallique, et une combinaison de plusieurs des matériaux précités. Dans un mode de réalisation l'anode comporte ou consiste en une couche métallique.
- [0110] Dans un mode de réalisation, la batterie de l'invention est dépourvue d'un électrolyte, de préférence d'un électrolyte liquide et/ou d'un électrolyte solide. Partant du principe que le séparateur, ici formé de préférence *in situ*, est obligatoire, l'on peut considérer que le matériau formé *in situ* constitue ledit séparateur. En électrolyte solide, en plus du séparateur et/ou du matériau mentionné formé *in situ*, est absent. En particulier, un électrolyte solide et/ou liquide ajouté séparément et/ou ajouté en tant qu'élément constitutif de la batterie est absent.
- [0111] Dans un mode de réalisation, la batterie de l'invention comporte un séparateur (ou électrolyte solide) formé *in situ*, suite à l'assemblage des constituants initiaux de la batterie, de préférence entre l'anode et la cathode. Dans un mode de réalisation, ledit

séparateur comporte un ou plusieurs choisis parmi un oxyde de métal, un hydroxyde de métal et un sel métallique, de préférence choisis parmi un oxyde, hydroxyde et/ou sel de l'espèce redox et/ou d'un oxyde, hydroxyde et/ou sel du métal de l'anode.

- [0112] Dans un mode de réalisation, la cathode de la batterie de l'invention comporte un cation métallique choisis parmi les cations de magnésium, fer, lithium, sodium, potassium, calcium, manganèse, zinc, aluminium, plomb, titane, zirconium, lanthane, cobalt, nickel, molybdène, cuivre, chrome, et une combinaison comportant deux ou plus des métaux précités.
- [0113] Dans un mode de réalisation, l'anode de la batterie de l'invention comporte un élément choisis parmi le magnésium, fer, lithium, sodium, potassium, calcium, manganèse, zinc, aluminium, plomb, titane, zirconium, lanthane, cobalt, nickel, molybdène, cuivre, chrome, et une combinaison comportant deux ou plus des métaux précités. L'élément est de préférence présent sous sa forme métallique, et/ou ledit élément est le même élément (p.ex. un métal) du cation présent dans la cathode.
- [0114] Dans un mode de réalisation, la batterie de l'invention est rechargeable et/ou destinée à une utilisation et/ou décharge unique.
- [0115] Dans un mode de réalisation, la batterie de l'invention est biodégradable.
- [0116] L'homme du métier ne rencontrera pas de difficulté particulière pour adapter le contenu de la présente divulgation à ses propres besoins et mettre en œuvre une batterie, primaire ou secondaire, sans sortir du cadre de la présente invention.

Exemples :

- [0117] **Exemple 1: Batterie primaire de magnésium sans électrolyte entièrement biodégradable et sans collecteur de courant**
- [0118] Cet exemple concerne la fabrication d'une batterie tout solide, entièrement biodégradable avec une tension d'environ 1.6 V pour alimenter, de préférence, un appareil qui consomme des microwatts de puissance.
- [0119] Cette batterie primaire est composée uniquement de matériaux biodégradables comme le magnésium métal qui est biocompatible et biodégradable, et qui se dissout lentement en hydroxyde de magnésium et ensuite en Mg^{2+} et H_2O en raison du pH du sol. Le charbon végétal poreux est une matière non toxique et comestible utilisée dans les médicaments. Également utilisés sont la cellulose qui est en effet biodégradable et le chlorure de magnésium, qui est également comestible et utilisé dans les aliments.

Composition de l'anode :

- [0120] L'anode est composée de magnésium métal, ici nous utilisons du fil de magnésium.

Composition de la cathode :

- [0121] La cathode est formée d'un matériau actif, d'un agent réactif et d'un liant comme suit :

1. Le charbon végétal conducteur poreux 40% (en poids) utilisé à la fois comme matériau actif de cathode et comme matériau conducteur,
2. Le chlorure de magnésium ($MgCl_2$) 10 % comme agent réactif,
3. La poudre de cellulose 50% (disponible dans le commerce sous le nom de papier mâché) comme liant.

[0122] Préparation du mélange de composants de la cathode :

[0123] Le charbon végétal conducteur poreux, le chlorure de magnésium et le poudre de cellulose sont mélangés avec une petite quantité d'eau comme solvant dans une tasse jusqu'à obtenir une pâte noire homogène.

Assemblage de la batterie :

[0124] La pâte noire homogène obtenue est appliquée autour du fil de magnésium de manière à ce qu'une partie du fil de magnésium reste libre pour obtenir le contact électrique de l'anode. Cet ensemble est laissé sécher en présence ambiante et à température ambiante (en présence d'oxygène de l'air) pour que l'eau s'évapore et la pâte devienne solide.

[0125] La batterie ainsi formée permet de mesurer une tension de 1.6 à 1.8 V entre l'anode (le fil de magnésium) et la cathode (la pâte séchée).

[0126] Il convient de noter que cette batterie est fonctionnelle sans qu'un collecteur de courant a été ajouté d'où côté de la cathode ou de l'anode, les deux électrode pouvant directement être utilisées comme collecteurs de courant.

[0127] La batterie est biodégradable, comme mentionné ci-dessus.

[0128] Dans cet exemple, la batterie à un format filaire, mais elle peut être produite en donnant n'importe quelle forme souhaitée.

[0129] A titre d'exemple, cette batterie peut être utilisée pour alimenter les petits appareils électroniques et/ou des appareils de faible puissance comme des montres, des thermomètres, des tests de grossesse, des jouets, et/ou des capteurs.

[0130] La batterie est illustrée à la [Fig.2].

[0131] **Exemple 2 : Batterie primaire sans électrolyte au fer et sans collecteur de courant**

[0132] Cet exemple concerne la fabrication d'une batterie tout solide entièrement biodégradable avec une tension d'environ 0.7 V pour alimenter, de préférence, un appareil qui consomme des microwatts de puissance.

Composition de l'anode :

[0133] L'anode est composée de fer métal, ici nous utilisons du fil de fer pure.

Composition de la cathode :

[0134] La cathode est formée d'un matériau actif, d'un agent réactif et d'un liant comme suit :

1. Du noir de carbone 40% utilisé à la fois comme matériau actif de cathode et comme matériau conducteur,
2. du chlorure de sodium (NaCl) 30 % comme agent réactif,
3. de la poudre de cellulose 30% comme dans l'exemple 1.

[0135] Préparation du mélange de composants de la cathode :

[0136] Le noir de carbone, le chlorure de sodium et le poudre de cellulose sont mélangés avec une petite quantité d'eau comme solvant dans une tasse jusqu'à obtenir une pâte noire homogène.

Assemblage de la batterie :

[0137] La pâte noire homogène est appliquée tout autour du fil de fer de manière à ce qu'une partie du fil de fer reste libre pour obtenir le contact électrique de l'anode. Cet ensemble est laissé sécher en présence ambiante et à température ambiante (en présence d'oxygène de l'air) pour que l'eau s'évapore et la pâte devienne solide.

[0138] La batterie obtenue correspond au schéma montré à la [Fig.2]. Elle peut être utilisée dans les mêmes appareils que ceux mentionnés dans l'exemple 1.

[0139] **Exemple 3 : batterie primaire sans électrolyte au magnésium entièrement biodégradable et sans collecteur de courant utilisant du PVP comme polymère**

[0140] Cet exemple concerne la fabrication d'une batterie toute solide et entièrement biodégradable avec une tension d'environ 1.6 V pour alimenter un appareil de faible puissance.

[0141] Cette batterie primaire est composée uniquement de matériaux biodégradables comme le magnésium métal qui est biocompatible et biodégradable. Le graphite qui est une matière non toxique utilisée, le polyvinylpyrrolidone (PVP) est un polymère biodégradable et biocompatible et le chlorure de sodium est également comestible et utilisé dans les aliments.

Composition de l'anode :

[0142] Pour l'anode du fil de magnésium est utilisé comme dans l'exemple 1.

Composition de la cathode :

[0143] La cathode est formée d'un matériau actif, d'un agent réactif et d'un liant comme suit :

1. Graphite 40% comme matériau actif,
2. le chlorure de sodium (NaCl) 30 % comme agent oxydant,
3. polyvinylpyrrolidone (PVP) 30% comme liant.

[0144] Préparation du mélange de composants de la cathode :

[0145] Le graphite, le chlorure de sodium, la poudre de polyvinylpyrrolidone et une petite quantité d'eau comme solvant sont mélangés dans un bécher jusqu'à obtenir un liquide visqueux homogène.

Assemblage de la batterie :

[0146] La batterie est assemblée comme décrit pour les exemples précédents, en appliquant le liquide visqueux homogène autour du fil de magnésium. La [Fig.2] montre la batterie de manière schématique.

[0147] **Exemple 4 : batterie primaire sans électrolyte au magnésium entièrement biodégradable et sans collecteur de courant utilisant du carboxymethyl cellulose comme polymère**

[0148] Cet exemple concerne la fabrication d'une batterie toute solide et entièrement biodégradable avec une tension d'environ 1.6 V pour alimenter un appareil de faible puissance.

[0149] Cette batterie primaire est composée uniquement de matériaux biodégradables comme le magnésium métal qui est biocompatible et biodégradable. Le graphite qui est une matière non toxique utilisée, le polyvinylpyrrolidone (PVP) est un polymère biodégradable et biocompatible et le chlorure de sodium est également comestible et utilisé dans les aliments.

Composition de l'anode :

[0150] Pour l'anode du fil de magnésium est utilisé comme dans l'exemple 1.

Composition de la cathode :

[0151] La cathode est formée d'un matériau actif, d'un agent réactif et d'un liant comme suit :

1. noire de carbone 40% comme matériau actif,
2. le chlorure de sodium (NaCl) 30 % comme agent oxydant,
3. carboxymethyl cellulose (CMC) 30% comme liant.

[0152] Préparation du mélange de composants de la cathode :

[0153] Le graphite, le chlorure de sodium, la poudre de polyvinylpyrrolidone et une petite quantité d'eau comme solvant sont mélangés dans un bécher jusqu'à obtenir un liquide visqueux homogène.

Assemblage de la batterie :

[0154] La batterie est assemblée comme décrit pour les exemples précédentes, en appliquant le liquid visqueux homogène autour du fil de magnésium. La [Fig.2] montre la batterie de manière schématique.

[0155] **Exemple 5: batterie primaire sans électrolyte au lithium**

[0156] Cet exemple concerne une batterie lithium-ion sans électrolyte avec une tension d'environ 3V est fabriquée pour alimenter un appareil qui utilise aujourd'hui une batterie lithium-ion. Cette batterie peut être rechargeable.

Composition de l'anode :

[0157] L'anode est composée de lithium métal.

Composition de la cathode :

[0158] La cathode comporte un matériau actif, agent réactif et un liant comme suit :

1. Du noir de carbone 50% comme matériau actif,
2. Le chlorure de lithium (LiCl) 20 % comme agent réactif,
3. Le fluorure de polyvinylidène (PVDF) 30% comme liant.

[0159] Préparation du mélange de composants de la cathode :

[0160] Les composants de la cathode cités ci-dessus sont mélangés, sous ambiance inerte, privée d'oxygène et d'humidité, dans un bécher avec de l'acétone comme solvant qui dissout le PVDF jusqu'à obtenir un liquide visqueux noire homogène puis le liquide est versé sur une surface plane et laissé sécher lentement pour former un film polymère mince uniforme. Ensuite, un disque est découpé depuis le mélange de cathode séchée.

Assemblage de la batterie :

[0161] En absence d'oxygène et d'humidité, la batterie est assemblée dans une pile bouton aux dimensions définies par la norme internationale. La pile vide comporte une partie négative et une partie positive entre lesquelles les composants de la batterie seront assemblés.

[0162] Un disque de lithium métal (anode) est ajouté à l'intérieur de la partie négative, puis le disque de la cathode est mis directement en contact avec l'anode. Ensuite, le disque collecteur de courant et un ressort sont mis sur la cathode et l'ensemble est fermé hermétiquement à l'aide de la partie positive de la pile à bouton standard. Enfin, la pile bouton est serti à l'aide d'une sertisseuse ce qui va sceller définitivement la pile et la rendre étanche à l'air et à l'eau.

[0163] La [Fig.3] montre un cette pile au lithium de manière schématique.

[0164] Cette batterie peut alimenter des appareils de faible puissance et de haute puissance comme des montres, des thermomètres, des tests de grossesse, des jouets, des capteurs, des leds, des contrôleurs, un smartphone, un véhicule électrique et par extension tous les appareils qui utilisent au moins une batterie primaire ou rechargeable de 3V.

[0165] **Exemple 6 : batterie primaire sans électrolyte au sodium**

[0166] Cet exemple concerne la fabrication d'une batterie sodium-ion sans électrolyte avec une tension d'environ 2,7V pour alimenter un appareil qui utilise aujourd'hui une batterie lithium-ion et qui peut être rechargeable.

Composition de l'anode :

[0167] L'anode est composée de sodium métal.

Composition de la cathode :

[0168] La cathode est composée d'un matériau actif, d'un agent réactif et d'un liant qui sont:

1. Le noir de carbone 50% comme matériau actif,
2. Le chlorure de sodium (NaCl) 20 % comme agent réactif,

3. Le fluorure de polyvinylidène (PVDF) 30% comme liant.

[0169] Préparation du mélange de composants de la cathode

[0170] Les composants de la cathode cités ci-dessus sont mélangés, sous ambiance protégée comme dans l'exemple 5, dans un bécher avec de l'acétone comme solvant qui dissout le PVDF jusqu'à obtenir un liquide visqueux noir homogène puis le liquide est versé sur une surface plane et laissé sécher lentement pour former un film polymère mince uniforme. Ensuite, un disque est découpé depuis le mélange de cathode séchée.

Assemblage de la batterie :

[0171] L'assemblage de la batterie se fait dans les parties vides d'une pile à bouton de manière analogue à ce qui a été décrit à l'exemple 4. La pile à bouton est illustrée à la [Fig.3].

[0172] **Exemple 7 : batterie primaire sans électrolyte au calcium**

[0173] Cet exemple concerne la fabrication d'une batterie calcium-ion sans électrolyte pour avec une tension d'environ 2,8V pour alimenter un appareil qui utilise aujourd'hui une batterie lithium-ion et qui peut être rechargeable.

Composition de l'anode :

[0174] L'anode est composée de calcium métal.

Composition de la cathode :

[0175] La cathode est composée d'un matériau actif, d'un agent réactif et d'un liant qui sont :

1. Le noir de carbone 50% comme matériau actif,
2. Le chlorure de calcium (CaCl_2) 20 % comme agent réactif,
3. Le fluorure de polyvinylidène (PVDF) 30% comme liant.

[0176] Préparation du mélange de composants de la cathode :

[0177] Les composants de la cathode cités ci-dessus sont mélangés, sous ambiance protégée, dans un bécher avec de l'acétone comme solvant qui dissout le PVDF jusqu'à obtenir un liquide visqueux noir homogène puis le liquide est versé sur une surface plane et laissé sécher lentement pour former un film polymère mince uniforme. Ensuite, un disque est découpé depuis le mélange de cathode séchée.

Assemblage de la batterie :

[0178] L'assemblage de la batterie se fait dans les parties vides d'une pile à bouton de manière analogue à ce qui a été décrit à l'exemple 4.

[0179] **Exemple 8 : batterie primaire sans électrolyte au potassium**

Composition de l'anode :

[0180] L'anode est composée de potassium métal.

Composition de la cathode :

[0181] La cathode est composée d'un matériau actif, d'un agent réactif et d'un liant qui sont :

1. Le noir de carbone 50% comme matériau actif,

2. Le chlorure de potassium (KCl) 20 % comme agent réactif,
3. Le fluorure de polyvinylidène (PVDF) 30% comme liant.

[0182] La préparation de la cathode et l'assemblage de la batterie dans une pile à bouton sont effectués selon les étapes décrites dans les exemples 4-6. La pile à bouton est illustrée à la [Fig.3].

[0183] **Exemple 9 : batterie secondaire sans électrolyte au lithium**

[0184] Cet exemple concerne une batterie lithium-ion sans électrolyte d'une tension d'environ 3.3 V pour alimenter un appareil qui utilise aujourd'hui une batterie lithium-ion. La batterie peut être rechargeable.

Composition de l'anode :

[0185] L'anode est composée de lithium métal.

Composition de la cathode :

[0186] La cathode est composée d'un matériau actif, d'un agent réactif et d'un liant qui sont :

1. Du lithium-fer-phosphate (LFP) 50% comme matériau actif,
2. le chlorure de lithium (LiCl) 20 % comme agent oxydant,
3. fluorure de polyvinylidène (PVDF) 30% comme liant.

[0187] **Exemple 10 : batterie secondaire sans électrolyte au lithium**

[0188] Cet exemple concerne une batterie lithium-ion sans électrolyte d'une tension d'environ 3.3 V pour alimenter un appareil qui utilise aujourd'hui une batterie lithium-ion. La batterie peut être rechargeable.

Composition de l'anode :

[0189] L'anode est composée de lithium métal.

Composition de la cathode :

[0190] La cathode est composée d'un matériau actif, d'un agent réactif et d'un liant qui sont :

1. Du dioxyde de manganèse (MnO₂) 45 % comme matériau
2. carbone SP 10 % comme agent conducteur
3. le chlorure de lithium (LiCl) 20 % comme agent oxydant,
4. fluorure de polyvinylidène (PVDF) 25% comme liant.

[0191] La préparation de la cathode et l'assemblage de la batterie dans une pile à bouton sont effectués selon les étapes décrites dans les exemples 4-6.

[0192] EXEMPLE 11 - batterie secondaire sans électrolyte au lithium :

[0193] Dans cet exemple, nous montrons comment construire une batterie lithium-ion sans électrolyte pour avec une tension d'environ 3,3 V pour alimenter un appareil qui utilise aujourd'hui une batterie lithium-ion et qui peut être rechargeable

Composition de l'anode :

[0194] l'anode est composée de lithium métal

Composition de la cathode :

- [0195] la cathode est composée d'un matériau actif + agent conducteur + agent oxydant + liant + additif ionique qui sont :
- [0196] lithium-fer-phosphate (LiFePO_4) 45% comme matériau actif
- [0197] carbone SP 10 % comme agent conducteur
- [0198] $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) comme additif ionique
- [0199] chlorure de lithium (LiCl) 20 % comme agent oxydant
- [0200] fluorure de polyvinylidène (PVDF) 25% comme liant

préparation de la cathode :

- [0201] la préparation est très facile, il suffit de mélanger les composants de la cathode cités ci-dessus dans un bécher avec de l'acétone comme solvant qui dissout le PVDF jusqu'à obtenir un liquide visqueux noir homogène puis le liquide est versé sur une surface plane et laissé sécher lentement pour former un film polymère mince uniforme.

assemblage de la batterie :

- [0202] l'assemblage de la batterie se fait dans une pile bouton aux dimensions déjà définies par la norme internationale.
- [0203] nous commençons par mettre un disque de lithium métal à l'intérieur de la partie négative case, puis nous mettons par dessus le lithium le disque de cathode directement en contact avec le lithium, les deux disques de lithium et de cathode sont aux dimensions du négatif case de sorte qu'ils puissent s'introduire à l'intérieur du creux.
- [0204] Puis par dessus la cathode nous mettons un disque de collecteur de courant,
- [0205] puis par dessus nous mettons un spring,
- [0206] puis nous refermons l'ensemble avec le positif case,
- [0207] enfin nous sertissons la pile bouton avec une sertisseuse ce qui va sceller définitivement la pile et la rendre étanche à l'air et à l'eau.
- [0208] EXEMPLE 12 - batterie secondaire sans électrolyte au lithium :
- [0209] Dans cet exemple, nous montrons comment construire une batterie lithium-ion sans électrolyte pour avoir une tension d'environ 3 V pour alimenter un appareil qui utilise aujourd'hui une batterie lithium-ion et qui peut être rechargeable.

Composition de l'anode :

- [0210] l'anode est composée de lithium métal

Composition de la cathode :

- [0211] la cathode est composée d'un matériau actif + agent conducteur + agent oxydant + liant + additif ionique qui sont :
- [0212] dioxyde de manganèse (MnO_2) 40% comme matériau actif
- [0213] carbone SP 10 % comme agent conducteur
- [0214] $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 10% comme additif ionique
- [0215] chlorure de lithium (LiCl) 15 % comme agent oxydant

[0216] fluorure de polyvinylidène (PVDF) 25% comme liant

préparation de la cathode

[0217] la préparation est très facile, il suffit de mélanger les composants cités ci-dessus dans un bécher avec de l'acétone comme solvant qui dissout le PVDF jusqu'à obtenir un liquide visqueux noire homogène puis le liquide est versée sur une surface plane et laissée sécher lentement pour former un film polymère mince uniforme.

assemblage de la batterie :

[0218] l'assemblage de la batterie se fait dans une pile bouton au dimensions déjà défini par la norme internationale.

[0219] nous commençons par mettre un disque de lithium métal à l'intérieur de la partie négative case, puis nous mettons par dessus le lithium le disque de cathode directement en contact avec le lithium, les deux disque de lithium et de cathode sont au dimension du négative case de sorte qui puissent s'introduire à l'intérieur du creux.

[0220] Puis par dessus la cathode nous mettons un disque de collecteur de courant,

[0221] puis par dessus nous mettons un spring,

[0222] puis nous refermons l'ensemble avec le positive case,

[0223] enfin nous sertissons la pile bouton avec une sertisseuse ce qui va sceller définitivement la pile et la rendre étanche à l'air et à l'eau.-

[0224] EXEMPLE 13 - batterie secondaire sans électrolyte au lithium avec anode en graphite :

[0225] Dans cet exemple, nous montrons comment construire une batterie lithium-ion sans électrolyte pour avec une tension d'environ 3,3 V pour alimenter un appareil qui utilise aujourd'hui une batterie lithium-ion et qui peut être rechargeable.

Composition de l'anode :

[0226] graphite 60% comme matériau actif

[0227] fluorure de polyvinylidène (PVDF) 30% comme liant

[0228] $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 10% comme additif ionique

Composition de la cathode :

[0229] la cathode est composée d'une matériau actif + agent oxydant + liant + additif ionique qui sont :

[0230] lithium-fer-phosphate (LiFePO_4) 40% comme matériau actif

[0231] carbone SP 10 % comme agent conducteur

[0232] $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 10% comme additif ionique

[0233] chlorure de lithium (LiCl) 15 % comme agent oxydant

[0234] fluorure de polyvinylidène (PVDF) 25% comme liant

préparation de la cathode :

[0235] la préparation est très facile, il suffit de mélanger les composants cités ci-dessus dans

un bécher avec de l'acétone comme solvant qui dissout le PVDF jusqu'à obtenir un liquide visqueux noire homogène puis le liquide est versée sur une surface plane et laissée sécher lentement pour former un film polymère mince uniforme.

préparation de l'anode :

[0236] la préparation est très facile, il suffit de mélanger le graphite et le PVDF dans un bécher avec de l'acétone comme solvant qui dissout le PVDF jusqu'à obtenir un liquide visqueux noire homogène puis le liquide est versée sur une surface plane et laissée sécher lentement pour former un film polymère mince uniforme.

assemblage de la batterie :

[0237] l'assemblage de la batterie se fait dans une pile bouton au dimensions déjà défini par la norme internationale.

[0238] nous commençons par mettre un disque de l'anode en graphite préparé à l'intérieur de la partie négative case, puis nous mettons par dessus le disque de cathode directement en contact avec l'anode en graphite , les deux disques sont au dimension du négative case de sorte qui puissent s'introduire à l'intérieur du creux.

[0239] Puis par dessus la cathode nous mettons un disque de collecteur de courant,

[0240] puis par dessus nous mettons un spring,

[0241] puis nous refermons l'ensemble avec le positive case,

[0242] enfin nous sertissons la pile bouton avec une sertisseuse ce qui va sceller définitivement la pile et la rendre étanche à l'air et à l'eau,

[0243] pour activer la batterie il faut ensuite chargé la batterie en maintenant le potentiel (charge potentiostatique) à 3,3V pendant quelques minutes puis stopper la charger et vérifier si le voltage de la batterie est autour de 3V c'est à dire que la SEI à bien été créer et qu'elle sépare les deux électrodes.

[0244] Sinon il faut recommencer la procédure jusqu'à ce que le voltage de la batterie est autour 3,3V en circuit ouvert.

[0245] Lorsque la batterie affiche un voltage de autour de 3V en circuit ouvert alors nous pouvons charger la batterie.

[0246] EXEMPLE 14 - batterie secondaire sans électrolyte au sodium :

[0247] Dans cet exemple, nous montrons comment construire une batterie sodium-ion sans électrolyte pour avec une tension d'environ 4,5V pour alimenter un appareil qui utilise aujourd'hui une batterie lithium-ion et qui peut être rechargeable.

Composition de l'anode :

[0248] l'anode est composée de sodium métal.

Composition de la cathode :

[0249] la cathode est composée d'une matériau actif + agent conducteur + agent oxydant + liant qui sont :

- [0250] sodium-vanadium-phosphate-fluorure (NVPF) 45% comme matériau actif et additif ionique
- [0251] carbone SP 10 % comme agent conducteur
- [0252] chlorure de sodium (NaCl) 20 % comme agent oxydant
- [0253] fluorure de polyvinylidène (PVDF) 25% comme liant

préparation de la cathode :

- [0254] la préparation est très facile, il suffit de mélanger les composants cités ci-dessus dans un becker avec de l'acétone comme solvant qui dissout le PVDF jusqu'à obtenir un liquide visqueux noire homogène puis le liquide est versée sur une surface plane et laissée sécher lentement pour former un film polymère mince uniforme.

assemblage de la batterie :

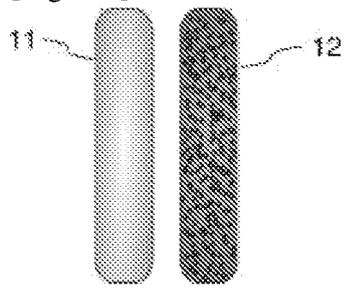
- [0255] l'assemblage de la batterie se fait dans une pile bouton au dimensions déjà défini par la norme internationale.
- [0256] nous commençons par mettre un disque de sodium métal à l'intérieur de la partie négative case, puis nous mettons par dessus le lithium le disque de cathode directement en contact avec le sodium, les deux disque de sodium et de cathode sont au dimension du négative case de sorte qui puissent s'introduire à l'intérieur du creux.
- [0257] Puis par dessus la cathode nous mettons un disque de collecteur de courant
- [0258] puis par dessus nous mettons un spring
- [0259] puis nous refermons l'ensemble avec le positive case
- [0260] enfin nous sertissons la pile bouton avec une sertisseuse ce qui va sceller définitivement la pile et la rendre étanche à l'air et à l'eau.

Revendications

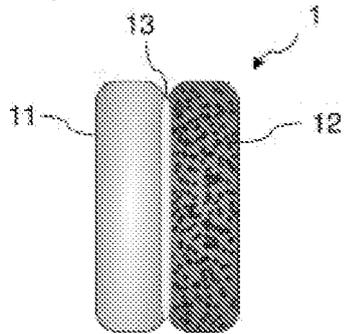
- [Revendication 1] Une méthode pour fabriquer une batterie sans électrolyte liquide et/ou une batterie à l'état solide, la méthode comportant :
- la mise à disposition d'un mélange cathodique de composants comportant un matériau actif de cathode et un agent réactif, ledit mélange de composants fournissant de préférence au moins les constituants d'une cathode, et ledit mélange de composants comportant au moins un matériau conducteur;
 - la mise à disposition d'une anode;
 - l'induction de la formation *in situ* d'une couche de passivation fonctionnant comme séparateur entre l'anode et la cathode.
- [Revendication 2] La méthode selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'induction de ladite la formation *in situ* d'une couche de passivation comporte la mise en contact du mélange de composants avec l'anode.
- [Revendication 3] La méthode selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'un, plusieurs ou tous choisis parmi ledit matériau actif, ledit agent réactif, ladite anode, est susceptible de dégager un cation métallique choisi parmi les cations de magnésium, fer, lithium, sodium, potassium, calcium, manganèse, zinc, aluminium, et d'une combinaison de deux ou plus parmi les précités.
- [Revendication 4] La méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit agent réactif réagit avec ladite anode et contribue à la génération de ladite couche de passivation entre l'anode et la cathode.
- [Revendication 5] La méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit matériau conducteur comporte du carbone conducteur.
- [Revendication 6] La méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit agent réactif étant choisi parmi les sels métalliques d'halogène, les sels inorganiques métalliques, les sels organiques métalliques, les oxydes métalliques, les sulfures et le soufre, les cations métalliques, les solvants et les gaz.
- [Revendication 7] La méthode selon la revendication 5, ledit agent réactif étant choisi parmi les sels métalliques d'halogène comportant de préférence le cation métallique selon la revendication 3.

- [Revendication 8] La méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit mélange de composants comporte un liant, de préférence choisi parmi les polymères.
- [Revendication 9] La méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit mélange de composants est une pâte ou un liquide visqueux comportant un solvant, ladite pâte ou ledit liquide visqueux étant mise en contact avec ladite anode, ou ladite pâte ou liquide visqueux étant séchée avant la mise en contact du mélange de composant séché avec ladite anode ou séché directement au contact de ladite anode.
- [Revendication 10] La méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'étape d'un ajout d'un séparateur et/ou d'un électrolyte liquide et/ou solide est absente.
- [Revendication 11] La méthode selon l'une quelconque des revendications 6, 7 ou 8 à 10 en combinaison avec la revendication 6, dans laquelle lesdits sels ajoutés dans le mélange de composants sont présents sous forme amorphe et/ou sous forme complexé.
- [Revendication 12] Un ensemble pour l'assemblage d'une batterie, l'ensemble comportant une anode et un mélange cathodique de composants comportant un matériau actif de cathode et un agent réactif, ledit mélange de composants fournissant de préférence au moins les constituants d'une cathode, et ledit mélange de composants comportant au moins un matériau conducteur, caractérisé par ce qu'un cation métallique choisi parmi les cations de magnésium, fer, lithium, sodium, potassium, calcium, manganèse, zinc, aluminium, titane, zirconium, lanthane, cobalt, nickel, bore, silicium est présent dans la mélange de composants, de préférence dans ledit agent réactif, ledit ensemble permettant la préparation d'une batterie suite à la mise en contact de l'anode avec une cathode formée à partir dudit mélange cathodique de composants.

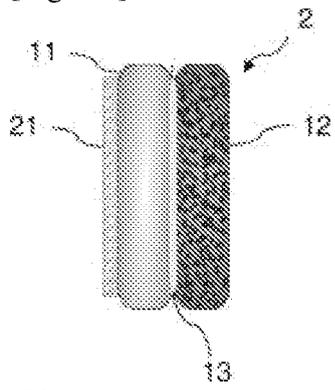
[Fig. 1A]



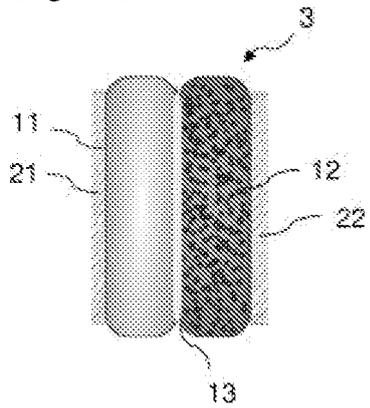
[Fig. 1B]



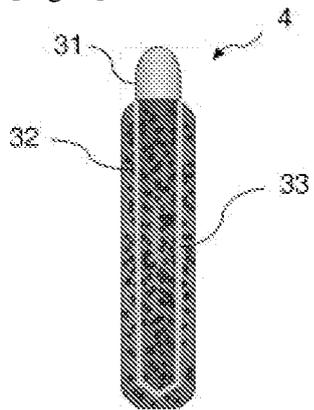
[Fig. 1C]



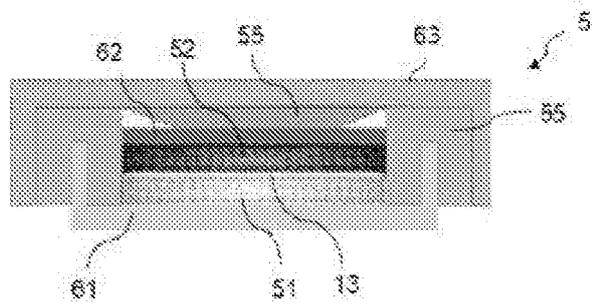
[Fig. 1D]



[Fig. 2]



[Fig. 3]





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 913209
FR 2209559

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	<p>BRODD R: "Batteries, 1977 to 2002", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, [Online] 26 janvier 2004 (2004-01-26), XP093041716, Extrait de l'Internet: URL:https://iopscience.iop.org/article/10. 1149/1.1641042/pdf> [extrait le 2023-04-24] * page K4, Medical Lithium batteries, deux premiers paragraphes *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-4, 6, 9, 10, 12</p>	<p>H01M4/13 H01M50/46 H01M4/36 H01M4/62 H01M10/05</p>
X	<p>WO 2018/231731 A2 (UNIV CALIFORNIA [US]) 20 décembre 2018 (2018-12-20) * revendications 1-8 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-8, 10-12</p>	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> <p>H01M</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 avril 2023		Gomes Pinto F., R	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2209559 FA 913209**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-04-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018231731 A2	20-12-2018	US 2020176822 A1	04-06-2020
		WO 2018231731 A2	20-12-2018
