

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① **N° de publication :** **3 058 573**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① **N° d'enregistrement national :** **16 60796**
⑤① Int Cl⁸ : **H 01 M 10/052** (2016.01), H 01 M 4/131, H 01 M 4/
66, H 01 M 10/052, H 01 M 10/056

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ **CELLULE ELECTROCHIMIQUE POUR BATTERIE LITHIUM-ION COMPRENANT UNE ELECTRODE POSITIVE SPECIFIQUE SUR COLLECTEUR EN ALUMINIUM ET UN ELECTROLYTE SPECIFIQUE.**

②② **Date de dépôt :** 08.11.16.

③③ **Priorité :**

④③ **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 11.05.18 Bulletin 18/19.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 10.05.19 Bulletin 19/19.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

○ **Demande(s) d'extension :**

⑦① **Demandeur(s) :** COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public —FR et RHODIA OPERATIONS Société par actions simplifiée — FR.

⑦② **Inventeur(s) :** MARTIN JEAN-FREDERIC, ROUAULT HELENE, BUISINE OLIVIER et BRAIDA MARC-DAVID.

⑦③ **Titulaire(s) :** COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public, RHODIA OPERATIONS Société par actions simplifiée.

⑦④ **Mandataire(s) :** BREVALEX Société à responsabilité limitée.

FR 3 058 573 - B1



**CELLULE ELECTROCHIMIQUE POUR BATTERIE LITHIUM-ION COMPRENANT UNE
ELECTRODE POSITIVE SPECIFIQUE SUR COLLECTEUR EN ALUMINIUM ET UN
ELECTROLYTE SPECIFIQUE**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à une cellule de batterie lithium-ion originale comprenant une association originale entre une électrode positive spécifique sur collecteur de courant en aluminium et un électrolyte spécifique, permettant notamment, d'obtenir d'excellentes performances sans phénomène de dissolution anodique de l'aluminium constitutif du collecteur de courant.

Le domaine général de l'invention peut être ainsi défini comme étant celui des batteries du type lithium-ion.

Les batteries du type lithium-ion sont de plus en plus utilisées comme source d'énergie autonome, en particulier, dans les équipements électroniques portables (tels que les téléphones mobiles, les ordinateurs portables, l'outillage), où elles remplacent progressivement les batteries nickel-cadmium (NiCd) et nickel-hydrure métallique (NiMH). Elles sont également très utilisées pour fournir l'alimentation en énergie nécessaire aux nouvelles microapplications, telles que les cartes à puce, les capteurs ou autres systèmes électromécaniques.

Les batteries du type lithium-ion fonctionnent sur le principe d'insertion-désinsertion (ou lithiation-délithiation) du lithium selon le principe suivant.

Lors de la décharge de la batterie, le lithium désinséré de l'électrode négative sous forme ionique Li^+ migre à travers l'électrolyte conducteur ionique et vient s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive. Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de la batterie est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. La densité d'énergie massique libérée par ces réactions est à la fois proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux électrodes et à la quantité de lithium qui se sera intercalée dans le matériau actif de l'électrode positive.

Lors de la charge de la batterie, les réactions se produisant au sein de la batterie sont les réactions inverses de la décharge, à savoir que :

-l'électrode négative va insérer du lithium dans le réseau du matériau la constituant ; et

5 -l'électrode positive va libérer du lithium.

De par ce principe de fonctionnement, les batteries du type lithium-ion nécessitent deux composés d'insertion différents à l'électrode négative et à l'électrode positive.

10 Que ce soit pour l'électrode négative ou l'électrode positive, chacune d'entre elles est, avantageusement, associée à un collecteur de courant métallique, qui, comme son nom l'indique, permet d'acheminer le courant, donc les électrons, vers l'extérieur de la cellule électrochimique.

Il peut être notamment avantageux d'associer un collecteur de courant en aluminium à au moins l'une des électrodes, car l'aluminium présente, entre autres, 15 pour avantage, une faible densité, ce qui permet un gain en densité d'énergie massique pour la cellule.

En revanche, en utilisant de l'aluminium comme collecteur de courant au moins pour l'électrode positive se pose la difficulté du phénomène de dissolution anodique, qui intervient notamment avec des matériaux actifs d'électrode positive, qui 20 permettent d'accéder à une tension de cellule d'au moins 4 V et avec des sels de lithium, comme le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium (connu sous l'abréviation LiTFSI), qui s'avère être un sel particulièrement intéressant, car il ne forme peu ou pas d'acide fluorhydrique en cas de dégradation, contrairement à d'autres sels de lithium comme LiPF₆ et peut être utilisé à des températures plus élevées et dans une atmosphère moins 25 protectrice.

Pour résoudre cette problématique de dissolution anodique dans le contexte susmentionné, plusieurs solutions ont été proposées parmi lesquelles :

-l'introduction d'un sel d'adjonction, en sus du LiTFSI, comme BF₄, ce qui induit, toutefois, une augmentation de la sensibilité à l'humidité de l'électrolyte ;

-la passivation du collecteur en aluminium consistant à créer un film de passivation à la surface de l'aluminium, en vue de diminuer la vitesse de corrosion de celui-ci, cette solution présentant toutefois un aspect temporaire du fait de la dégradation progressive du film de passivation ;

5 -la recherche d'alternatives à l'aluminium comme collecteur de courant, par exemple, des collecteurs carbonés ; et

-l'utilisation de sels alternatifs au LiTFSI comme le bis(perfluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (connu sous l'abréviation LiBETi), permettant d'induire un léger décalage du potentiel de dissolution de l'aluminium sans
10 éliminer toutefois le problème.

Aussi, au vu de qui existe déjà, les auteurs de la présente invention se sont fixé pour but de proposer une cellule électrochimique pour batterie lithium-ion apte à délivrer une tension importante (d'au moins 4 V) utilisant de l'aluminium pour le collecteur de courant pour au moins l'électrode positive et un sel imidure spécifique, sans
15 que cela n'induisse, en cours de fonctionnement de la cellule, un phénomène de dissolution anodique de l'aluminium.

Partant de cela, ils ont découvert, de manière surprenante, qu'en utilisant, comme solvant organique de l'électrolyte, un solvant spécifique, il est possible de travailler dans l'environnement susmentionné sans être limité par le phénomène de
20 dissolution anodique de l'aluminium.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ainsi, l'invention a trait à une cellule électrochimique pour batterie lithium-ion comprenant :

25 -une électrode négative ;

-une électrode positive comprenant, comme matériau actif, un composé oxyde répondant à la formule générale $LiMO_2$, dans laquelle M est un élément choisi parmi Ni, Co, Mn, Al, Mg et les mélanges de ceux-ci, ladite électrode positive étant associée à un collecteur de courant en aluminium; et

30 -un électrolyte disposé entre ladite électrode négative et ladite

électrode positive, ledit électrolyte comprenant, comme sel de lithium, du bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure de lithium (dénommé également par l'abréviation LiTFSI), et comprenant, comme solvant organique, du carbonate de trifluoropropylène.

Le choix motivé du solvant organique constitutif de l'électrolyte permet
5 d'éviter le phénomène de dissolution anodique de l'aluminium constitutif du collecteur de courant de l'électrode positive. En outre, les autres caractéristiques des cellules de l'invention permettent d'obtenir :

-une tension d'au moins 4 V, grâce au choix spécifique de matériau actif de l'électrode positive ; et

10 -une bonne conduction des ions lithium grâce au choix d'un sel spécifique imidure de lithium, sans risque de phénomène de dégradation de ceux-ci en acide fluorhydrique.

Avant d'entrer plus en détail dans l'exposé de cette invention, nous précisons les définitions suivantes.

15 Par électrode négative, on entend, classiquement, dans ce qui précède et ce qui suit, l'électrode qui fait office d'anode, quand la batterie débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office de cathode, lorsque la batterie est en processus de charge.

20 Par électrode positive, on entend, classiquement, dans ce qui précède et ce qui suit, l'électrode qui fait office de cathode, quand la batterie débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office d'anode lorsque la batterie est en processus de charge.

Selon l'invention, l'électrode positive est une électrode comprenant, comme matériau actif, un composé oxyde de formule (I) suivante :

25
$$\text{LiMO}_2$$

(I)

dans laquelle M est un élément choisi parmi Ni, Co, Mn, Al, Mg et les mélanges de ceux-ci, et de préférence, encore, avec M étant un élément choisi parmi Ni, Co, Mn et les mélanges de ceux-ci.

30 D'un point de vue structural, le composé oxyde de formule ci-dessus

présente une structure lamellaire.

A titre d'exemples de tels composés oxydes, on peut citer les oxydes lithiés LiCoO_2 , LiNiO_2 et les oxydes mixtes $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ (tel que $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$) connu également sous la dénomination NMC).

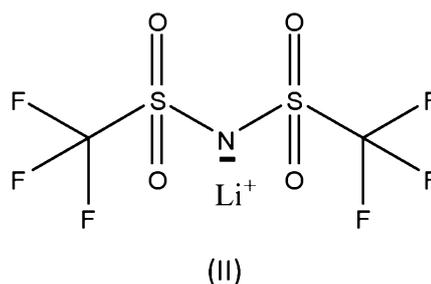
5 Outre la présence d'un matériau actif, tel que ceux définis ci-dessus, l'électrode positive peut comprendre un liant polymérique, tel que du polyfluorure de vinylidène (PVDF), un mélange carboxyméthylcellulose avec un latex du type styrène et/ou butadiène ainsi qu'éventuellement un ou plusieurs adjuvants conducteurs de l'électricité, qui peuvent être des matériaux carbonés comme du noir de carbone, des
10 fibres de carbone obtenues en phase vapeur (connues sous l'abréviation VGCF).

Ainsi, d'un point de vue structural, l'électrode positive peut se présenter sous forme d'un matériau composite comprenant une matrice en liant(s) polymérique(s), au sein de laquelle sont dispersées des charges constituées par le matériau actif et éventuellement le ou adjuvants conducteurs de l'électricité.

15 L'électrode positive est associée, selon l'invention, à un collecteur de courant en aluminium, ce qui signifie, en d'autres termes, qu'elle est directement en contact avec ce collecteur, pour permettre l'acheminement du courant électrique vers l'extérieur de la cellule électrochimique. Le collecteur de courant peut se présenter sous forme d'un feuillard en aluminium. L'électrode positive, quant à elle, peut se présenter
20 sous forme d'une couche enduite sur le collecteur de courant.

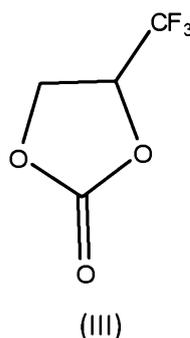
L'électrolyte susmentionné comprend au moins un sel de lithium, qui est le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium, et comprenant, comme solvant organique, du carbonate de trifluoropropylène.

25 Le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium répond à la formule (II) suivante :



Le sel de lithium peut être présent, dans l'électrolyte, à raison d'une concentration allant de 0,5 à 3 mol/L.

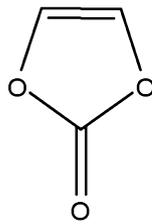
5 Le carbonate de trifluoropropylène, quant à lui, répond à la formule (III) suivante :



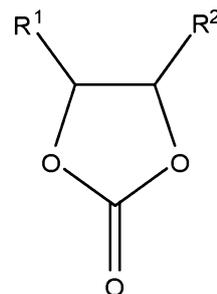
10 Le carbonate de trifluoropropylène constitue, avantageusement, l'unique solvant organique compris dans l'électrolyte, ce qui signifie, en d'autres termes, que le carbonate de trifluoropropylène constitue 100% (en volume ou en masse) du solvant organique ou encore, en d'autres termes, que le solvant organique est constitué uniquement de carbonate de trifluoropropylène.

15 Il s'entend que le carbone de trifluoropropylène peut exister sous l'un ou l'autre de ses énantiomère ou les mélanges de ceux-ci.

En outre, l'électrolyte peut comprendre au moins un additif répondant à l'une des formules (IV) et (V) suivantes :



(IV)



(V)

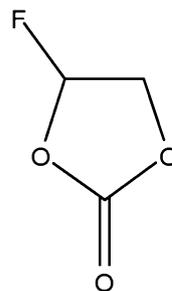
dans laquelle R^1 et R^2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, H, Cl ou F, à la condition que R^1 et R^2 ne représentent pas tous les deux H.

5 Le composé (V) peut être utilisé indifféremment sous ses différentes formes isomères.

Le composé de formule (IV) peut être désigné par le nom de carbonate de vinylidène.

Concernant le composé de formule (V), un composé spécifique entrant dans cette définition et particulièrement approprié est le composé de formule (Va)

10 suivante :



(Va)

ce composé étant appelé également carbonate de fluoroéthylène.

15 Le composé de formule (IV) ou (V) peut être présent dans l'électrolyte en une teneur allant de 0,5 à 10 % massique par rapport à la masse du solvant organique et du sel de lithium.

Plus spécifiquement, il peut être présent selon une teneur allant de 1 à 5% massique, de préférence encore de 2% ou 10% massique par rapport à la masse du solvant organique et du sel de lithium.

Un électrolyte spécifique entrant, avantageusement, dans les cellules de

l'invention est un électrolyte comprenant, en outre, du carbonate de vinylidène à hauteur de 2% par rapport à la masse du sel de lithium et du solvant organique et plus spécifiquement, un électrolyte comprenant uniquement du LiTFSI, du carbonate de trifluoroéthylène et du carbonate de vinylidène à hauteur de 2% par rapport à la masse

5 de LiTFSI et de carbonate de trifluoroéthylène.

L'électrolyte peut être amené à imprégner un séparateur poreux, lequel est disposé entre l'électrode positive et l'électrode négative de la cellule électrochimique.

Ce séparateur peut être en un matériau poreux, tel qu'un matériau polymérique, apte à accueillir dans sa porosité l'électrolyte liquide. A titre d'exemple, il

10 peut s'agir d'un séparateur poreux en polyacrylonitrile.

L'électrode négative est une électrode comprenant, comme matériau actif, un matériau d'insertion du lithium, qui peut être, par exemple, un matériau carboné, comme du graphite.

En outre, l'électrode négative peut comprendre un liant polymérique,

15 tel que du polyfluorure de vinylidène (PVDF), un mélange carboxyméthylcellulose avec un latex du type styrène et/ou butadiène.

Qui plus est, au même titre que pour l'électrode positive, l'électrode négative peut se présenter, d'un point de vue structural, comme un matériau composite comprenant une matrice en liant(s) polymérique(s), au sein de laquelle sont dispersées

20 des charges constituées par le matériau actif, tel que le graphite.

L'électrode négative peut être également associée à un collecteur de courant métallique, tel qu'un collecteur de courant en cuivre. Ceci signifie, en d'autres termes, qu'elle est directement en contact avec ce collecteur, pour permettre l'acheminement du courant électrique vers l'extérieur de la cellule électrochimique. Le

25 collecteur de courant peut se présenter sous forme d'un feuillard en cuivre. L'électrode négative, quant à elle, peut se présenter sous forme d'une couche enduite sur le collecteur de courant.

Enfin, l'invention a trait à une batterie au lithium comprenant une ou plusieurs cellules électrochimiques telle(s) que définie(s) ci-dessus.

30 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront du

complément de description qui suit et qui se rapporte à des modes de réalisation particuliers.

Bien entendu, ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'invention et n'en constitue en aucun cas une limitation.

5

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

Les figures 1 à 4 sont des graphiques illustrant l'évolution de l'intensité I (en mA) en fonction du potentiel E (en V) avec, respectivement :

10 -les figures 1 et 2 pour le premier cycle et le dixième cycle avec la deuxième cellule électrochimique de l'exemple 1 ci-dessous ; et

-les figures 3 et 4 pour le premier cycle et le dixième cycle avec la première cellule électrochimique de l'exemple 1 ci-dessous.

Les figures 5 et 6 sont des graphiques illustrant des courbes de cyclage pour deux cellules comparatives définies à l'exemple 2.

15 La figure 7 est un graphique illustrant l'évolution de la capacité C en fonction du nombre de cycles N pour des cellules électrochimiques définies à l'exemple 2 ci-dessous.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

20 EXEMPLE 1

Cet exemple n'illustre pas, en tant que telle, une cellule électrochimique conforme à l'invention mais vise à démontrer que le carbonate de trifluoropropylène limite la dissolution anodique de l'aluminium en présence d'un sel TFSI.

25 Pour ce faire, il est préparé une première cellule électrochimique se présentant sous forme d'une pile bouton comprenant :

-comme électrode négative, une électrode négative en lithium métallique; et

-comme électrode positive, une électrode en aluminium ; et

30 -un électrolyte disposé entre ladite électrode positive et l'électrode négative, comprenant du LiTFSI 1 M dans du carbonate de trifluoropropylène.

A titre comparatif, il est préparé une deuxième cellule électrochimique similaire à la première cellule électrochimique décrite ci-dessus, si ce n'est que l'électrolyte comprend du LiTFSI 1 M dans un mélange (Carbonate d'éthylène/Carbonate de propylène) 1 :1 en volume.

5 Ces deux cellules sont soumises à des essais de voltampérométrie cyclique entre 2,5 V et 4,2 V à 1 mV/S à température ambiante.

Les profils obtenus sont reproduits sur les figures 1 à 4 jointes en annexe, illustrant l'évolution de l'intensité I (en mA) en fonction du potentiel E (en V) avec, respectivement :

10 -les figures 1 et 2 pour respectivement le premier cycle et le dixième cycle avec la deuxième cellule électrochimique ; et

-les figures 3 et 4 pour respectivement le premier cycle et le dixième cycle avec la première cellule électrochimique.

Nous pouvons observer sur les figures 1 et 2 (1^{er} et 10^{ème} cycles), que la dissolution provoque une montée importante du courant au-dessus de 3,7 V pour la cellule comprenant un mélange de carbonates avec un croisement de courbe caractéristique de la dissolution anodique. Pour les figures 3 et 4, ce croisement de courbe n'apparaît pas et le profil s'aplatit même au fil des cycles signifiant que les surfaces actives se passivent au fur et à mesure.

20

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre des cellules électrochimiques conformes à l'invention et, à titre comparatif, des cellules électrochimiques non conformes à l'invention, afin de démontrer l'apport de l'invention concernant le phénomène de dissolution anodique de l'aluminium.

25 Dans cet exemple, chaque cellule électrochimique se présente sous forme d'une pile bouton comprenant :

-comme électrode négative, une électrode négative comportant, comme matériau actif, du graphite et comme liant polymérique, un mélange de carboxyméthylcellulose avec un latex du type styrène butadiène dans des proportions

30

respectives 97,4/1,3/1,3, ladite électrode négative étant déposée sur un collecteur de courant en cuivre ;

-comme électrode positive, une électrode positive comportant, comme matériau actif, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, comme matériau conducteur de l'électricité, du noir de carbone SP et des fibres de carbone VGCF et comme liant polymérique, du PVDF dans des proportions respectives 92/2/2/4, ladite électrode positive étant déposée sur un collecteur de courant en aluminium ; et

-un électrolyte disposé entre ladite électrode positive et l'électrode négative.

10 Une première série d'essais est réalisée avec deux cellules comparatives, dite première cellule et deuxième cellule, la première cellule comprenant un électrolyte comprenant du LiTFSI 1M, un mélange (carbonate d'éthylène/carbonate de propylène) 1 :1 et la deuxième cellule comprenant un électrolyte comprenant du LiTFSI 1M, un mélange (carbonate d'éthylène/carbonate de propylène) 1 :1 et 2% de carbonate
15 de vinylidène par rapport à la masse du LiTFSI et du mélange (carbonate d'éthylène/carbonate de propylène), les essais consistant en des cyclages galvanostatiques effectués à différentes vitesses de charge/décharge entre 2,8V et 4,15V (soit 4,25V vs. Li côté NMC).

Les résultats sont reportés sur les figures 5 et 6 jointes en annexe, qui
20 illustrent l'évolution de la tension U (en V) en fonction de la durée T (en s) pour respectivement la première cellule et la deuxième cellule. Les cellules cyclent uniquement une ou deux fois avec apparition d'une forte polarisation, ce problème provenant essentiellement du phénomène de dissolution anodique.

Une deuxième série d'essais est ensuite réalisée avec une cellule
25 conforme à l'invention, pour déterminer l'évolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles N.

Les résultats sont reportés sur la figure 7, qui illustre l'évolution de la capacité C (en %) lors de cyclages à C/20 en fonction du nombre de cycles N (entre 45 et 75 cycles) pour la deuxième cellule (non conforme à l'invention) explicité ci-dessus et une
30 cellule conforme à l'invention, à savoir comprenant un électrolyte comportant du LiTFSI,

du carbonate de trifluoropropylène et du carbonate de vinylidène (à hauteur de 2% en masse par rapport à la masse de LiTFSI et du carbonate de trifluoroéthylène).

On peut observer que la cellule électrochimique conforme à l'invention présente une meilleure cyclabilité (courbe du haut a) par rapport à la cellule comprenant des solvants carbonates (courbe du bas b).

REVENDEICATIONS

1. Cellule électrochimique pour batterie lithium-ion comprenant :

-une électrode négative ;

5 -une électrode positive comprenant, comme matériau actif, un composé oxyde répondant à la formule générale LiMO_2 , dans laquelle M est un élément choisi parmi Ni, Co, Mn, Al, Mg et les mélanges de ceux-ci, ladite électrode positive étant associée à un collecteur de courant en aluminium; et

10 -un électrolyte disposé entre ladite électrode négative et ladite électrode positive, ledit électrolyte comprenant, comme sel de lithium, du bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium, et comprenant, comme solvant organique, du carbonate de trifluoropropylène.

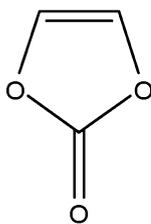
2. Cellule électrochimique selon la revendication 1, dans laquelle le
15 composé oxyde est un oxyde lithié de formule LiCoO_2 , LiNiO_2 ou $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$.

3. Cellule électrochimique selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le
composé oxyde est un oxyde lithié de formule $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

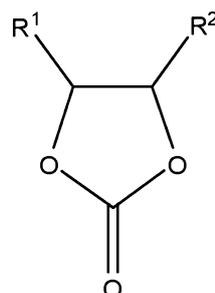
20 4. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'électrode positive comprend un liant polymérique et, éventuellement, un ou plusieurs adjuvants conducteurs de l'électricité.

25 5. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le solvant organique est constitué uniquement de carbonate de trifluoropropylène.

30 6. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'électrolyte comprend, en outre, au moins un additif répondant à l'une des formules (IV) et (V) suivantes :



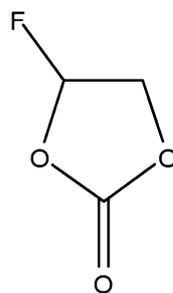
(IV)



(V)

dans laquelle R^1 et R^2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, H, Cl ou F, à la condition que R^1 et R^2 ne représentent pas tous les deux H.

- 5 7. Cellule électrochimique selon la revendication 6, dans laquelle le composé de formule (V) répond à la formule spécifique (Va) suivante :



(Va)

ce composé étant appelé également carbonate de fluoroéthylène.

- 10 8. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'électrolyte est un électrolyte comprenant, en outre, comme additif, du carbonate de vinylidène de formule (IV) à hauteur de 2% par rapport à la masse du sel de lithium et du solvant organique.

- 15 9. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'électrode négative comprend, comme matériau actif, un matériau carboné.

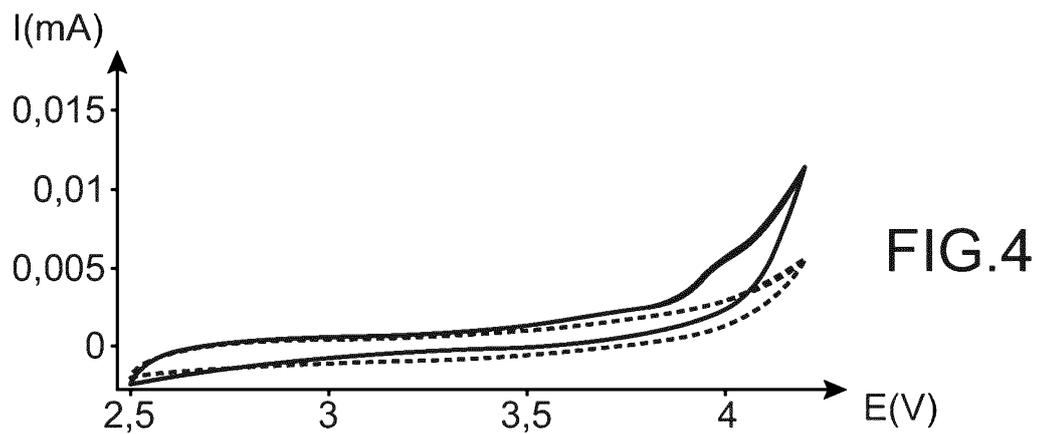
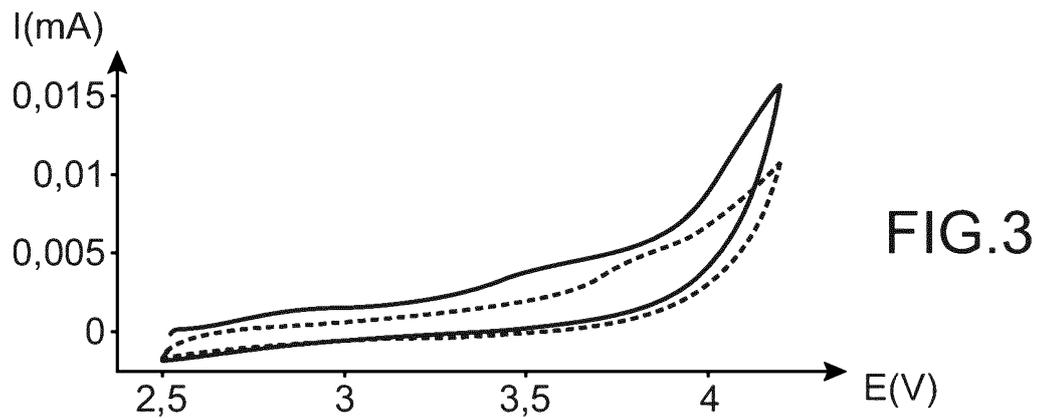
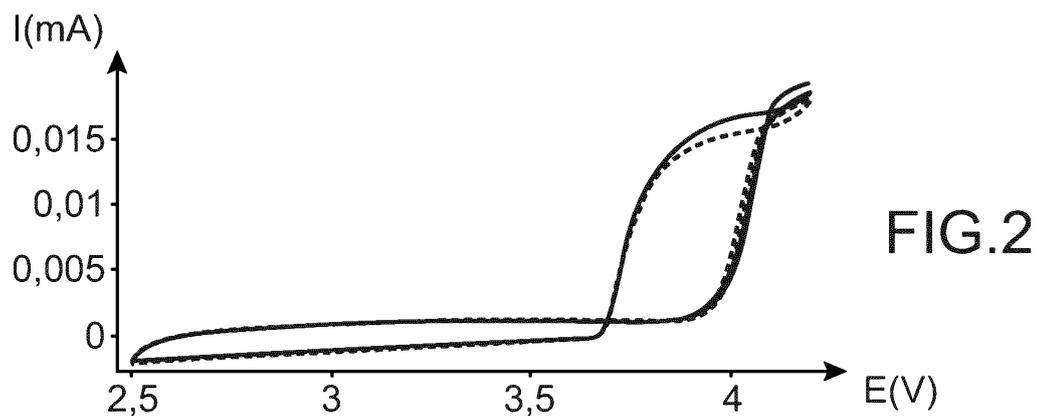
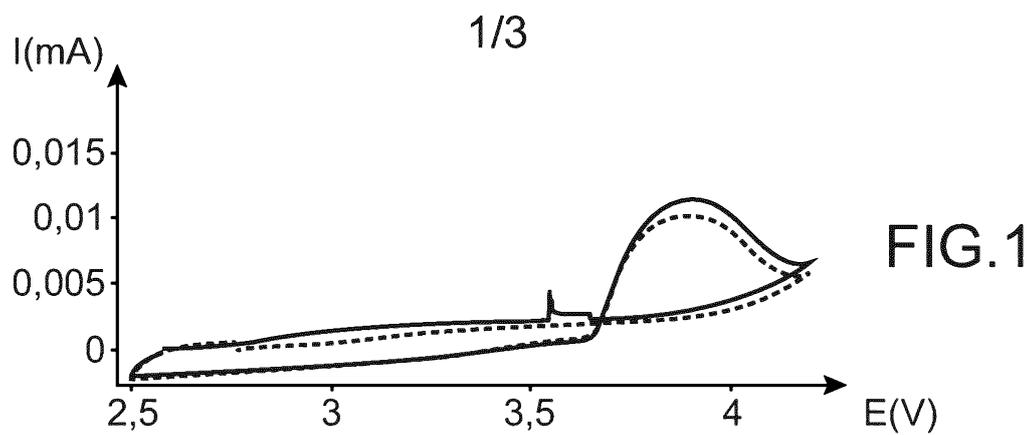
10. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications

précédentes, dans laquelle le matériau carboné est du graphite.

11. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'électrode négative est associée à un collecteur de courant
5 métallique.

12. Cellule électrochimique selon la revendication 11, dans laquelle le collecteur de courant métallique est un collecteur en cuivre.

10 13. Batterie au lithium comprenant une ou plusieurs cellules électrochimiques telle(s) que définie(s) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.



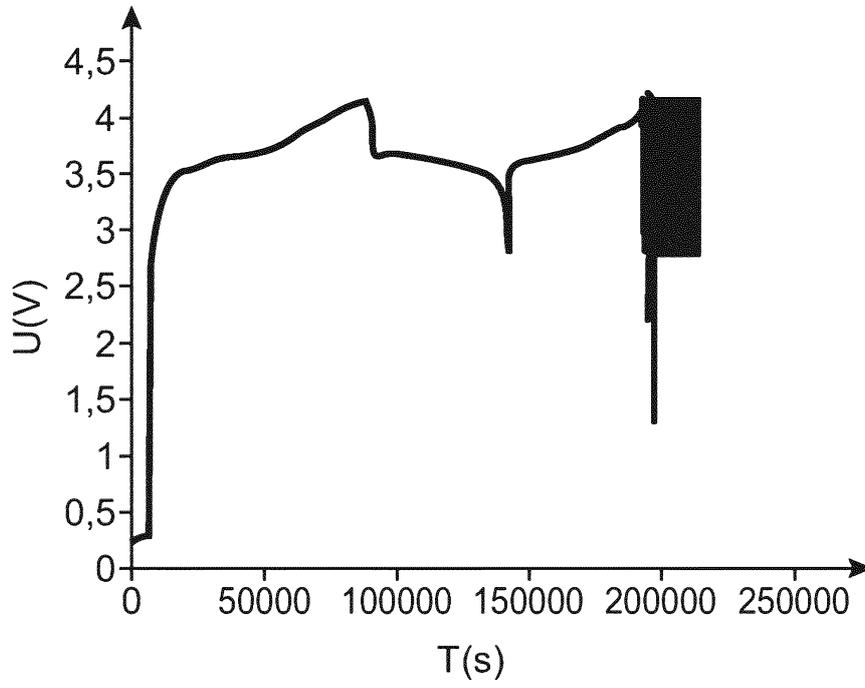


FIG.5

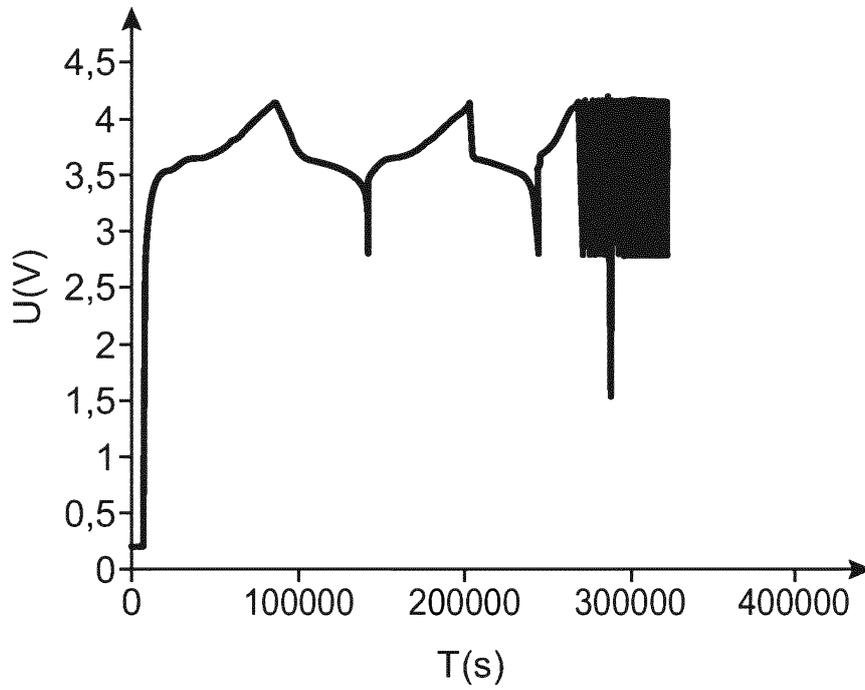


FIG.6

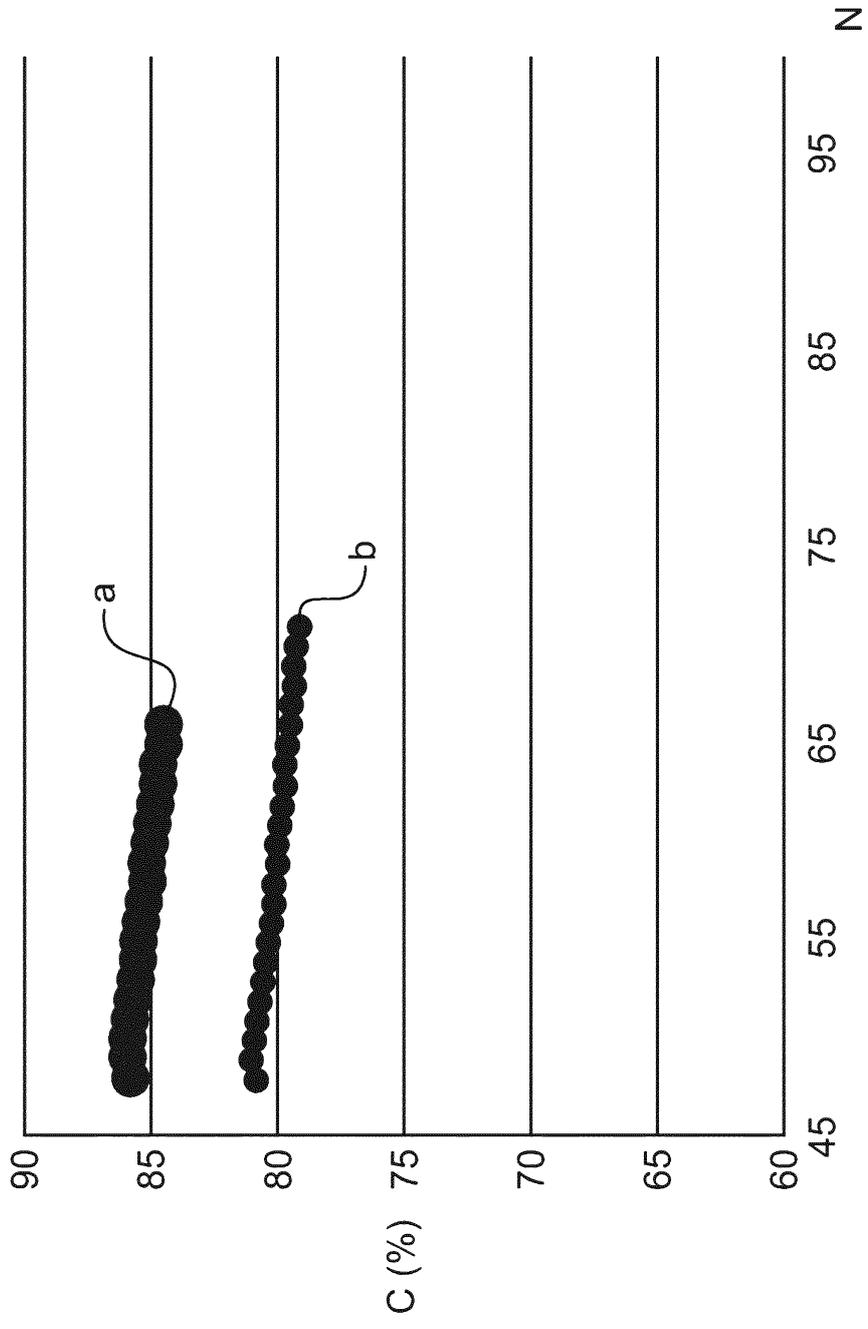


FIG.7

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

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

JP 2005 340223 A (HITACHI LTD)
8 décembre 2005 (2005-12-08)

US 2013/266875 A1 (MATSUMOTO KAZUAKI [JP] ET AL)
10 octobre 2013 (2013-10-10)

EP 2 800 197 A1 (WESTF[LISCHE WILHELMS UNIVERSIT[T M]NSTER [DE]; INST
POLYTECHNIQUE GRE)
5 novembre 2014 (2014-11-05)

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

NEANT

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

NEANT