

⑤④ CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE POUR BATTERIE AU LITHIUM COMPRENANT DES
MOYENS POUR ASSURER LA SÉCURITÉ DE CELLE-CI EN CAS D'EMBALLEMENT THER-
MIQUE.

②② Date de dépôt : 04.07.19.

③③ Priorité :

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.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 08.01.21 Bulletin 21/01.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 17.12.21 Bulletin 21/50.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : VINCENT Rémi et BRUN-BUISSON
David.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.



Description

Titre de l'invention : CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE POUR BATTERIE AU LITHIUM COMPRENANT DES MOYENS POUR ASSURER LA SÉCURITÉ DE CELLE-CI EN CAS D'EMBALLEMENT THERMIQUE

Domaine technique

- [0001] La présente invention a trait à une cellule électrochimique pour batterie au lithium et, plus spécifiquement, batterie lithium-ion, comprenant des moyens pour assurer la sécurité de celle-ci, notamment lors du déclenchement d'un phénomène d'emballement thermique.
- [0002] Le domaine général de l'invention peut être ainsi défini comme étant celui des batteries au lithium et des problèmes de sécurité inhérents à un défaut de fonctionnement de celle-ci.
- [0003] Les batteries au lithium, telles que les batteries 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.
- [0004] D'un point de vue fonctionnel, les batteries lithium-ion fonctionnent sur le principe de l'intercalation-désintercalation d'ions lithium au sein de matériaux constitutifs des électrodes des cellules électrochimiques de la batterie, ces matériaux pouvant être qualifiés de matériaux actifs.
- [0005] Plus précisément, la réaction à l'origine de la production de courant (c'est-à-dire lorsque la batterie est en mode de décharge) met en jeu le transfert, par l'intermédiaire d'un électrolyte conducteur d'ions lithium, de cations lithium provenant d'une électrode négative qui viennent s'intercaler dans le réseau accepteur (ou matériau actif) de l'électrode positive, tandis que des électrons issus de la réaction à l'électrode négative vont alimenter le circuit extérieur auquel sont reliées les électrode positive et négative.
- [0006] Au cours de la vie d'une batterie au lithium, différents événements, dit événements précurseurs, peuvent être à l'origine d'un échauffement localisé (lié notamment au passage d'un courant important dans une section localisée de la batterie).
- [0007] Ces événements précurseurs peuvent être liés à :
- [0008] -des événements internes associés à l'état de la batterie à un instant donné, tels qu'un

court-circuit interne pouvant provenir d'un défaut de conception lors de l'élaboration de la batterie ou d'une dégradation d'un des éléments de la batterie (par exemple, suite à la formation de dendrites qui peuvent engendrer la perforation d'un séparateur) ; une surcharge ou une défaillance dans le système de contrôle de la batterie ;

- [0009] -des évènements externes liés à l'environnement, dans lequel se trouve la batterie, tels que l'exposition à une température externe élevée ; un incendie ; une contrainte mécanique exercée sur la batterie engendrant une déformation voire un écrasement de celle-ci ; un court-circuit externe.
- [0010] Ces évènements précurseurs peuvent être à l'origine de l'activation de réactions exothermiques de dégradation qui vont engendrer progressivement de nouvelles montées en température de plus en plus importantes, jusqu'à générer un phénomène d'emballement thermique, lequel peut se manifester sous différentes formes pouvant aller d'un simple dégazage, à la production de fumées jusqu'au déclenchement d'un feu voire d'une explosion pouvant s'accompagner de projections.
- [0011] Plus spécifiquement, dans la mise en place d'un phénomène d'emballement thermique, ces réactions exothermiques de dégradation peuvent être, de manière chronologique, les suivantes :
- [0012] -une réaction de dégradation de la couche située à l'interface de l'électrode négative et de l'électrolyte (cette couche étant dénommée SEI pour « *Solid Electrode Interface* »), cette réaction exothermique se produisant à des températures se situant aux alentours de 100°C et dégageant une énergie de l'ordre de 150 J/g ;
- [0013] -une réaction de décomposition de l'électrolyte pouvant dégager une énergie de l'ordre 250 J/g ;
- [0014] -une réaction de décomposition de l'électrode négative accélérée par la dégradation de la SEI qui ne peut plus assurer son rôle de passivation, cette réaction pouvant générer une énergie de l'ordre de 350 J/g ;
- [0015] -une réaction de l'électrode positive avec le ou les solvants d'électrolyte, cette réaction pouvant générer de l'oxygène (issu de la réaction du matériau actif de l'électrode positive avec l'électrolyte), qui, à son tour, peut provoquer l'oxydation du ou des solvants d'électrolyte, ces réactions pouvant engendrer une énergie allant de 450 à 600 J/g.
- [0016] Qui plus est, les réactions impliquant les électrodes ont tendance à devenir de plus en plus exothermiques, compte tenu de la tendance des fabricants de batteries à tendre vers une augmentation constante de l'énergie délivrée par les batteries, ce qui se traduit par un choix de matériaux actifs d'électrode susceptibles de générer, en cas de dégradation, une énergie très importante pouvant conduire rapidement à un emballement thermique.
- [0017] Pour éviter la mise en œuvre de ces réactions qui peuvent aboutir à un phénomène

d'emballlement thermique, des travaux de recherche se sont focalisés sur la maîtrise de la sécurité des batteries au lithium en proposant d'intégrer dans ces batteries des dispositifs préventifs, tels que :

- [0018] -un dispositif d'interruption de courant, qui interrompt le passage de courant et les surchauffes associées éventuels, lorsque la pression de gaz dans la cellule dépasse des valeurs limites définies et au-delà desquelles un phénomène d'emballlement thermique peut intervenir ;
- [0019] -un dispositif d'arrêt dit de « coupe-circuit », qui permet de stopper le passage de courants, lorsque ceux-ci sont trop élevés ;
- [0020] -un dispositif de soupape ou d'évent, qui s'ouvre dès que la pression augmente de manière anormalement élevée et dépasse une pression critique spécifiée, de sorte à éviter l'explosion de la batterie.
- [0021] Au vu de ce qui existe déjà, les auteurs de la présente invention se sont fixé pour objectif de concevoir des nouvelles cellules pour batterie au lithium, qui comportent, en leur sein, des moyens pour stopper les réactions en chaîne pouvant conduire à un emballlement thermique.

Exposé de l'invention

- [0022] Ainsi, l'invention a trait à une cellule électrochimique pour batterie au lithium comprenant une électrode négative, une électrode positive et un séparateur comprenant un électrolyte disposé entre ladite électrode négative et ladite électrode positive, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, des objets creux comprenant un ou plusieurs polymères thermiquement expansibles, lesdits objets creux étant disposés entre l'électrode négative et l'électrode positive.
- [0023] Plus spécifiquement, les objets creux susmentionnés peuvent se situer :
- [0024] -à l'interface entre l'électrode négative et le séparateur et, plus spécifiquement, sur la face de l'électrode négative en vis-à-vis du séparateur et/ou sur la face du séparateur en vis-à-vis de l'électrode négative ;
- [0025] -à l'interface entre l'électrode positive et le séparateur et, plus spécifiquement, sur la face de l'électrode positive en vis-à-vis du séparateur et/ou sur la face du séparateur en vis-à-vis de l'électrode positive ; et/ou
- [0026] -au sein du séparateur.
- [0027] Avant d'entrer plus en détail dans l'exposé de l'invention, nous précisons les définitions suivantes.
- [0028] Par électrode positive, il est entendu, 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.

- [0029] Par électrode négative, il est entendu, 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.
- [0030] Par objet creux, il s'entend, classiquement, au sens de l'invention, un objet comprenant une enveloppe externe comprenant un ou plusieurs polymères thermiquement expansibles, cette enveloppe délimitant au moins une cavité comprenant un ou plusieurs gaz (par exemple, de l'air).
- [0031] Avec une cellule répondant aux modalités de l'invention, en cas d'augmentation importante de la température, le gaz contenu dans les objets creux va se dilater et entraîner une expansion du ou des polymères constitutifs des objets creux et, par voie de conséquence, une contrainte conduisant ainsi à une augmentation de distance globale entre l'électrode négative et l'électrode positive. Cette augmentation de distance permet ainsi de juguler les événements aptes à activer les réactions qui peuvent conduire à un emballement thermique, tels que les courts-circuits.
- [0032] Plus spécifiquement, lorsque les objets creux sont situés à l'interface entre l'électrode négative et le séparateur et/ou à l'interface entre l'électrode positive et le séparateur, l'expansion du ou des polymères constitutifs des objets creux provoque une contrainte conduisant ainsi à une augmentation de distance entre l'électrode négative et le séparateur et/ou entre l'électrode positive et le séparateur.
- [0033] Plus spécifiquement et à titre d'exemple, lorsqu'un court-circuit est provoqué par une dendrite (résultant d'un vieillissement de la cellule de batterie au lithium, dans laquelle l'électrode négative est à base de lithium métallique), l'échauffement local va faire gonfler les objets creux, ce gonflement ayant, pour conséquence, les effets suivants :
- [0034] -l'augmentation de la distance entre l'électrode négative et l'électrode positive et ainsi potentiellement stopper le court-circuit ;
- [0035] -l'application d'une contrainte mécanique sur la dendrite et ainsi la couper ;
- [0036] -l'augmentation de la tortuosité (voire le colmatage) du parcours des cations Li^+ au travers de l'électrolyte et ainsi annuler la capacité électrochimique de la cellule de batterie.
- [0037] Par ailleurs, le gonflement des objets creux sous l'effet de l'échauffement peut accentuer la déformation de la cellule de batterie, laquelle peut être détectée à partir de jauges de contrainte prévues sur celle-ci.
- [0038] Selon l'invention, les cellules pour batterie au lithium comprennent, entre l'électrode négative et l'électrode positive, des objets creux comprenant un ou plusieurs polymères thermiquement expansibles.
- [0039] Les objets creux peuvent adopter différentes formes, telles qu'une forme sphérique, une forme ovoïde, une forme oblongue et avantageusement, peuvent se présenter sous

forme de sphères et, encore plus spécifiquement, de microsphères pouvant présenter un diamètre externe pouvant aller de 10 μm à 200 μm et une épaisseur de paroi pouvant aller de 1 μm à 10 μm (étant entendu que ces dimensions sont celles des objets creux avant expansion thermique). Des microsphères adaptées à la mise en œuvre de l'invention peuvent être celles disponibles auprès de la société Akzonobel.

- [0040] A titre d'exemple, est représentée, sur la figure 1, une microsphère avant expansion thermique 1, cette microsphère présentant un diamètre externe de 12 μm et une épaisseur d'enveloppe de 2 μm et cette même microsphère après expansion thermique 3, laquelle présente une épaisseur d'enveloppe de 0,2 μm .
- [0041] Conformément à l'invention, les objets creux, tels que des sphères voire des microsphères, comprennent un ou plusieurs polymères thermiquement expansibles, ce ou ces polymères thermiquement expansibles étant avantageusement des polymères thermoplastiques.
- [0042] Plus spécifiquement, le ou les polymères thermiquement expansibles entrant dans la constitution des objets creux peuvent être des polymères pouvant résulter de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères choisis parmi :
 - [0043] -les monomères éthyléniques, tels que l'éthylène ;
 - [0044] -les monomères acrylates, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle ;
 - [0045] -les monomères méthacrylates, tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle ;
 - [0046] -les monomères halogénures de vinyle, tels que le chlorure de vinyle ;
 - [0047] -les monomères halogénures de vinylidène, tels que le chlorure de vinylidène ;
 - [0048] -les monomères esters vinyliques, tels que l'acétate de vinyle ;
 - [0049] -les monomères styréniques éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou un groupe alkyle, tels que le styrène, l' α -méthylstyrène ;
 - [0050] -les monomères diéniques, tels que le butadiène, l'isoprène et le chloroprène ;
 - [0051] -les monomères nitriles, tels que l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l' α -chloroacrylonitrile, l' α -éthoxyacrylonitrile, le fumaronitrile ou le crotonitrile ; et
 - [0052] -les mélanges de ceux-ci.
- [0053] Plus spécifiquement, le ou les polymères thermiquement expansibles peuvent être, avantageusement, des polymères résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les monomères éthyléniques, les monomères nitriles, les monomères méthacrylates et les mélanges de ceux-ci.
- [0054] En sus ou du ou des monomères listés plus haut, le ou les polymères thermiquement expansibles peuvent être issus de la polymérisation de monomères réticulants, c'est-à-dire comprenant au moins deux groupes polymérisables, tels que des monomères divinyliques (par exemple, le divinylbenzène), des monomères di(méth)acrylates (par exemple, le di(méth)acrylate d'éthylèneglycol).

- [0055] En particulier, les objets creux peuvent consister en des sphères (et plus spécifiquement, des microsphères) en polyéthylène.
- [0056] Selon un mode particulier de réalisation, les objets creux, tels que des sphères, peuvent être utilisés en association avec au moins un liant organique, tel qu'un liant polymérique, auquel cas les objets creux sont présents dans un matériau composite comprenant une matrice organique (telle qu'une matrice polymérique) comprenant au moins un liant organique et dans laquelle sont dispersés les objets creux. Ainsi, selon ce mode de réalisation, les objets creux seront disposés sous forme d'une couche du matériau composite susmentionné, cette couche pouvant se situer à l'interface entre l'électrode négative et le séparateur, c'est-à-dire soit en contact direct avec l'électrode négative et/ou le séparateur et/ou se situant à l'interface entre l'électrode positive et le séparateur, c'est-à-dire soit en contact direct avec l'électrode positive et/ou le séparateur. La couche peut présenter une épaisseur allant de 5 μm à 30 μm . La couche peut, en outre, présenter, avantageusement, une porosité supérieure à 50%.
- [0057] Plus spécifiquement, le matériau composite peut comprendre de 50 à 98% massique d'objets creux, tels que des sphères, par rapport à la masse totale du matériau composite, de préférence, de 80 à 98%, le reste étant composé du ou des liants organiques (celui ou ceux-ci étant compris, dans le matériau composite, à hauteur de 2 à 50%, de préférence, de 2 à 20%).
- [0058] Le ou les liants organiques peuvent être, en particulier, des liants polymériques, tels que :
- [0059] *les (co)polymères fluorés, tels qu'un polytétrafluoroéthylène (connu sous l'abréviation PTFE), un polyfluorure de vinylidène (connu sous l'abréviation PVDF), un poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropène) (connu sous l'abréviation PVDF-HFP) ;
- [0060] *les polymères élastomères, tels qu'un copolymère styrène-butadiène (connu sous l'abréviation SBR), un copolymère éthylène-propylène-monomère diénique (connu sous l'abréviation EPDM) ;
- [0061] *les polymères de la famille des alcools polyvinyliques ;
- [0062] *les polymères cellulosiques, tel qu'une carboxyméthylcellulose (connue sous l'abréviation CMC) ;
- [0063] *les polymères de la famille des poly(méth)acrylates, tels qu'un polyméthacrylate de méthyle (connu sous l'abréviation PMMA) ; et
- [0064] *les mélanges de ceux-ci.
- [0065] Le matériau composite susmentionné peut être obtenu par dépôt d'une encre comprenant les ingrédients du matériau composite, par exemple, directement à l'interface entre l'électrode négative et le séparateur, par exemple, à la surface de l'électrode négative et/ou du séparateur ou directement à l'interface entre l'électrode

positive et le séparateur, par exemple, à la surface de l'électrode positive et/ou du séparateur.

- [0066] En outre, dans les cellules de l'invention, l'électrolyte peut être un électrolyte liquide, qui est confiné dans le séparateur disposé entre l'électrode positive et l'électrode négative, qui permet, en outre, outre une séparation physique entre celles-ci.
- [0067] Ce séparateur est, avantageusement, en un matériau poreux apte à accueillir dans sa porosité l'électrolyte liquide.
- [0068] Ce séparateur peut consister en une membrane en un matériau choisi parmi les fibres de verre (et plus, spécifiquement, un non-tissé de fibres de verre), un matériau polymérique, tel qu'un polytéréphtalate (comme un polytéréphtalate d'éthylène, connu sous l'abréviation PET), une polyoléfine (par exemple, un polyéthylène, un polypropylène), un polyalcool vinylique, un polyamide, un polytétrafluoroéthylène (connu sous l'abréviation PTFE), un polychlorure de vinyle (connu sous l'abréviation PVC), un polyfluorure de vinylidène (connu sous l'abréviation PVDF). Le séparateur peut présenter une épaisseur allant de 5 à 300 μm .
- [0069] L'électrolyte présent dans les cellules de l'invention est, en particulier, un électrolyte liquide, tel qu'un électrolyte comprenant au moins un solvant organique et au moins un sel conducteur d'ions, tel qu'un sel de lithium.
- [0070] A titre d'exemples de sel de lithium, on peut citer LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiRfSO_3 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiN(RfSO}_2)_2$, Rf étant choisi parmi F ou un groupe perfluoroalkyle comportant de 1 à 8 atomes de carbone, du trifluorométhanesulfonylimidure de lithium (connu sous l'abréviation LiTFSI), du *bis*(oxalato)borate de lithium (connu sous l'abréviation LiBOB), du *bis*(perfluoréthylsulfonyl)imidure de lithium (également connu sous l'abréviation LiBETI), du fluoroalkylphosphate de lithium (connu sous l'abréviation LiFAP).
- [0071] A titre d'exemples de solvants organiques susceptibles d'entrer dans la constitution de l'électrolyte susmentionné, on peut citer les solvants carbonates, tels que les solvants carbonates cycliques, les solvants carbonates linéaires et les mélanges de ceux-ci.
- [0072] A titre d'exemples de solvants carbonates cycliques, on peut citer le carbonate d'éthylène (symbolisé par l'abréviation EC), le carbone de propylène (symbolisé par l'abréviation PC).
- [0073] A titre d'exemples de solvants carbonates linéaires, on peut citer le carbonate de diméthyle ou le carbonate de diéthyle (symbolisé par l'abréviation DEC), le carbonate de diméthyle (symbolisé par l'abréviation DMC), le carbonate d'éthylméthyle (symbolisé par l'abréviation EMC).
- [0074] L'électrode négative comprend, classiquement, comme matériau actif d'électrode, un matériau apte à insérer, de manière réversible, du lithium.

- [0075] En particulier, le matériau actif d'électrode négative peut être :
- [0076] -un matériau carboné, tel que du carbone dur (connu sous l'appellation anglo-saxonne « *hard carbon* »), du graphite naturel ou du graphite artificiel ;
- [0077] -du lithium métallique ou un matériau apte à former un alliage avec le lithium, tel que le silicium, l'étain ; ou
- [0078] -un oxyde mixte de lithium, tel que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou LiTiO_2 .
- [0079] Notamment lorsqu'elle n'est pas en lithium métallique, l'électrode négative peut comprendre un liant organique, tel qu'un liant polymérique, tel que du polyfluorure de vinylidène (PVDF), un mélange carboxyméthylcellulose avec un latex du type styrène et/ou acrylique ainsi que un ou plusieurs additifs conducteurs de l'électricité, qui peuvent être des matériaux carbonés, comme du noir de carbone. Qui plus est, l'électrode négative peut se présenter, d'un point de vue structural sous forme d'un matériau composite comprenant une matrice en liant(s) organique(s) au sein de laquelle sont dispersées des charges constituées par le matériau actif (se présentant, par exemple, sous forme particulaire) et éventuellement le ou les additifs conducteurs de l'électricité, ledit matériau composite pouvant être déposé sur un collecteur de courant.
- [0080] 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 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.
- [0081] L'électrode positive comprend, classiquement, un matériau actif, c'est-à-dire un matériau apte à intervenir dans les réactions d'insertion et de désinsertion se produisant lors du fonctionnement de la batterie.
- [0082] En particulier, le matériau actif de l'électrode positive peut être un matériau du type oxyde lithié comprenant au moins un élément métallique de transition, du type phosphate lithié comprenant au moins un élément métallique de transition, du type silicate lithié comprenant au moins un élément métallique de transition ou du type borate lithié comprenant au moins un élément métallique de transition.
- [0083] Comme exemples de composés oxydes lithiés comprenant au moins un élément métallique de transition, on peut citer des oxydes simples ou des oxydes mixtes (c'est-à-dire des oxydes comprenant plusieurs éléments métalliques de transition distincts) comprenant au moins un élément métallique de transition, tels que des oxydes comprenant du nickel, du cobalt, du manganèse et/ou de l'aluminium (ces oxydes pouvant être des oxydes mixtes).
- [0084] Plus spécifiquement, comme oxydes mixtes comprenant du nickel, du cobalt, du

manganèse et/ou de l'aluminium, on peut citer les composés de formule suivante :

- [0085] LiM^2O_2
- [0086] dans laquelle M^2 est un élément choisi parmi Ni, Co, Mn, Al et les mélanges de ceux-ci.
- [0087] A titre d'exemples de tels 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 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ou $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (connu également sous la dénomination NMC), $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ (tel que $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$ connu également sous la dénomination NCA) ou $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})\text{O}_2$, les oxydes dits riches en lithium ou surlithiés $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$, x étant supérieur à 0.
- [0088] Comme exemples de composés phosphates lithiés comprenant au moins un élément métallique de transition, on peut citer les composés de formule LiM^1PO_4 , dans laquelle M^1 est choisi parmi Fe, Mn, Ni, Co et les mélanges de ceux-ci, tel que LiFePO_4 .
- [0089] Comme exemples de composés silicates lithiés comprenant au moins un élément métallique de transition, on peut citer les composés de formule $\text{Li}_2\text{M}^1\text{SiO}_4$, dans laquelle M^1 est choisi parmi Fe, Mn, Co et les mélanges de ceux-ci.
- [0090] Comme exemples de composés borates lithiés comprenant au moins un élément métallique de transition, on peut citer les composés de formule LiM^1BO_3 , dans laquelle M^1 est choisi parmi Fe, Mn, Co et les mélanges de ceux-ci.
- [0091] Au même titre que pour l'électrode négative, l'électrode positive peut comprendre également au moins un liant organique tel qu'un liant polymérique, comme du polyfluorure de vinylidène (PVDF), un mélange carboxyméthylcellulose avec un latex du type styrène et/ou acrylique ainsi qu'au moins un additif conducteur de l'électricité, qui peut être des matériaux carbonés, comme du noir de carbone. Qui plus est, l'électrode positive peut se présenter, d'un point de vue structural, comme un matériau composite comprenant une matrice en liant(s) organique(s) au sein de laquelle sont dispersées des charges constituées par le matériau actif (se présentant, par exemple, sous forme particulaire) et éventuellement le ou les additifs conducteurs de l'électricité
- [0092] L'électrode positive peut être associée, selon l'invention, à un collecteur de courant, par exemple, 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 sous forme d'une couche enduite sur le collecteur de courant.
- [0093] Enfin, l'invention a trait à une batterie au lithium comprenant une ou plusieurs cellules électrochimiques telle(s) que définie(s) ci-dessus.
- [0094] La batterie au lithium peut se présenter sous forme d'un module comprenant plusieurs cellules électrochimiques reliées entre elles.
- [0095] Une fois l'incident d'échauffement détecté au sein de la batterie, plusieurs actions

complémentaires peuvent être effectuées, telles que la déconnection de la batterie ou du module, le cas échéant, la décharge rapide de la batterie ou du module, l'ouverture d'un système d'évent de la batterie ou du module et/ou le démarrage du système de refroidissement.

[0096] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront du complément de description qui suit qui se rapporte à un exemple de préparation d'une cellule conforme à l'invention.

[0097] 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.

Brève description des dessins

[0098] [fig.1], déjà commentée, illustre une microsphère utilisable dans le cadre de l'invention dans un état avant expansion thermique et dans un état après expansion thermique.

[0099] EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

[0100] EXEMPLE

[0101] Le présent exemple illustre la préparation d'une cellule électrochimique conforme à l'invention se présentant sous forme comprenant :

[0102] -comme électrode négative, une électrode négative comprenant, comme matériau actif, du graphite ; et

[0103] -comme électrode positive, une électrode positif comprenant, comme matériau actif, du $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (dit NMC) ;

[0104] -un séparateur du type Celgard® 2320, disposé entre ladite électrode positive et l'électrode négative, imbibé d'un électrolyte liquide (qui est un électrolyte constitué d'un mélange de solvants carbonates (20% EC, 20% PC et 60% de DMC), dans lequel est dissous 1 mol.L⁻¹ de LiPF_6) , la face du séparateur en contact avec l'électrode négative étant imprégnée d'une couche comprenant des microsphères Expancel®.

[0105] Pour ce faire, il est procédé à la préparation des éléments suivants :

[0106] 1°) le séparateur imprégné par une couche comprenant des microsphères Expancel® ;

[0107] 2°) l'électrode négative ;

[0108] 3°) l'électrode positive.

[0109] Plus spécifiquement, le séparateur susmentionné est obtenu par imprégnation de la face destinée à être en contact avec l'électrode négative pour former une couche avec une encre, laquelle est obtenue préalablement :

[0110] - par mise en contact de microsphères Expancel® (90 g), de carboxyméthylcellulose (100 g), d'un copolymère styrène-butadiène (SBR, 4 g) et d'eau (150 g) ;

[0111] -par dispersion des ingrédients ainsi mis en contact au moyen d'un dispermat® à 2000 tours/min pendant 15 minutes.

- [0112] La couche ainsi déposée est ensuite séchée à une température inférieure à 90°C.
- [0113] A l'issue du séchage, elle présente une épaisseur de 10 µm et une porosité supérieure à 50%.
- [0114] L'électrode négative est obtenue par la mise en œuvre des opérations successives suivantes :
- [0115] 1°) le dépôt d'une couche, sur un collecteur de courant en cuivre, par enduction d'une encre consistant en une dispersion comprenant du graphite (96%) et un co-polymère styrène-butadiène (4%), ces deux ingrédients étant dilués dans de l'eau de sorte à arriver à un extrait sec de 25% ;
- [0116] 2°) le séchage de la couche ainsi déposée à une température de 120°C
- [0117] 3°) le calandrage de la couche déposée réalisé à chaud à une température de 110°C, de sorte que la couche ainsi calandree présente une porosité de 30% ;
- [0118] 4°) le séchage de la couche sous vide pendant 24 heures à 90°C.
- [0119] Quant à l'électrode positive, elle est préparée par la mise en œuvre des opérations suivantes :
- [0120] 1°) le dépôt d'une couche, sur un collecteur de courant en aluminium, par enduction d'une encre consistant en une dispersion comprenant du NMC (96%), du carbone SuperP® (2%) et, comme liant, du polyfluorure de vinylidène (2%), ces ingrédients étant dilués dans du N-méthylpyrrolidone de sorte à arriver à un extrait sec de 19 % ;
- [0121] 2°) le séchage de la couche ainsi déposée à une température de 90°C ;
- [0122] 3°) le calandrage de la couche, de sorte que la couche ainsi calandree présente une porosité de 25%.
- [0123] L'électrode positive obtenue à l'issue du séchage se présente sous forme d'une couche présentant une épaisseur de 70 µm.
- [0124] Le grammage de matériau actif entre l'électrode négative et l'électrode positive est de 1,1.
- [0125] Le séparateur, l'électrode négative et l'électrode positive sont ensuite bobinés de manière standard pour obtenir la cellule de batterie.

Revendications

- [Revendication 1] Cellule électrochimique pour batterie au lithium comprenant une électrode négative, une électrode positive et un séparateur comprenant un électrolyte disposé entre ladite électrode négative et ladite électrode positive, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, des objets creux comprenant un ou plusieurs polymères thermiquement expansibles, lesdits objets creux étant disposés entre l'électrode négative et l'électrode positive, les objets creux étant présents dans un matériau composite comprenant une matrice organique comprenant au moins un liant organique, dans laquelle lesdits objets creux sont dispersés, ledit matériau composite comprenant de 50 à 98% massique d'objets creux par rapport à la masse totale du matériau composite.
- [Revendication 2] Cellule électrochimique selon la revendication 1, dans laquelle les objets creux sont situés :
 -à l'interface entre l'électrode négative et le séparateur ;
 -à l'interface entre l'électrode positive et le séparateur ; et/ou
 -au sein du séparateur.
- [Revendication 3] Cellule électrochimique selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle les objets creux présentent une forme sphérique, une forme ovoïde ou une forme oblongue.
- [Revendication 4] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les objets creux sont des sphères.
- [Revendication 5] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les objets creux sont des microsphères.
- [Revendication 6] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les polymères thermiquement expansibles sont des polymères thermoplastiques.
- [Revendication 7] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les polymères thermiquement expansibles sont des polymères résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères choisis parmi :
 -les monomères éthyléniques ;
 -les monomères acrylates ;
 -les monomères méthacrylates ;
 -les monomères halogénures de vinyle ;
 -les monomères halogénures de vinylidène ;
 -les monomères esters vinyliques ;

- les monomères styréniques éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou un groupe alkyle ;
- les monomères diéniques ;
- les monomères nitriles ; et
- les mélanges de ceux-ci.

- [Revendication 8] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les polymères thermiquement expansibles sont des polymères résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les monomères éthyléniques, les monomères nitriles, les monomères méthacrylates et les mélanges de ceux-ci.
- [Revendication 9] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou liants organiques sont des liants polymériques.
- [Revendication 10] Cellule électrochimique selon la revendication 9, dans laquelle les liants polymériques sont choisis parmi :
- *les (co)polymères fluorés, tels qu'un polytétrafluoroéthylène, un polyfluorure de vinylidène, un poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropène) ;
 - *les polymères élastomères ;
 - *les polymères de la famille des alcools polyvinyliques ;
 - *les polymères cellulosiques ;
 - *les polymères de la famille des poly(méth)acrylates ; et
 - *les mélanges de ceux-ci.
- [Revendication 11] Cellule électrochimique selon la revendication 10, dans laquelle l'électrolyte est un électrolyte liquide.
- [Revendication 12] Cellule électrochimique selon la revendication 11, dans laquelle l'électrolyte liquide comprend au moins un solvant organique et au moins un sel conducteur d'ions.
- [Revendication 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. 1]

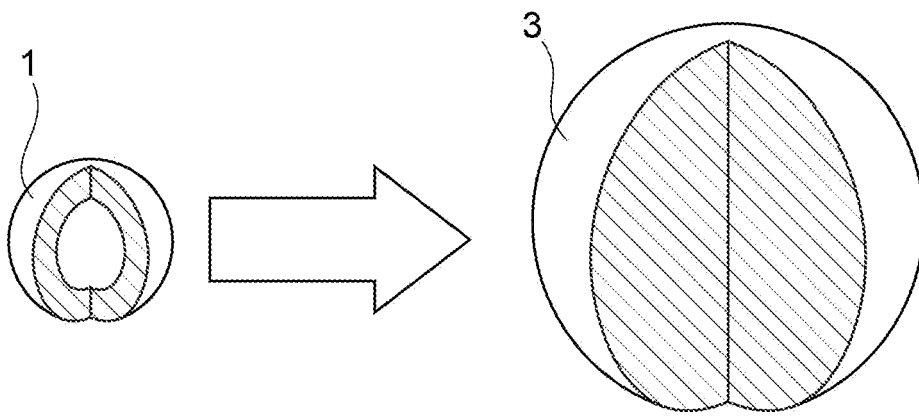


FIG. 1

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.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'ETABLISSEMENT DU PRESENT 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 CITES DANS LE PRESENT 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 2007 273127 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 18 octobre 2007 (2007-10-18)

JP 2009 026674 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD) 5 février 2009 (2009-02-05)

WO 2018/086095 A1 (SHANGHAI DINHO NEW MATERIAL TECH CO LTD [CN])
17 mai 2018 (2018-05-17)

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

US 2011/181154 A1 (ISOBE ATSUSHI [JP] ET AL) 28 juillet 2011 (2011-07-28)

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

NEANT