

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 080 953

21 N° d'enregistrement national : 18 53787

51 Int Cl⁸ : H 01 M 2/02 (2019.01), H 01 M 2/32, 10/058

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 02.05.18.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 08.11.19 Bulletin 19/45.

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) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR.

72 Inventeur(s) : MARTIN STEVE.

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

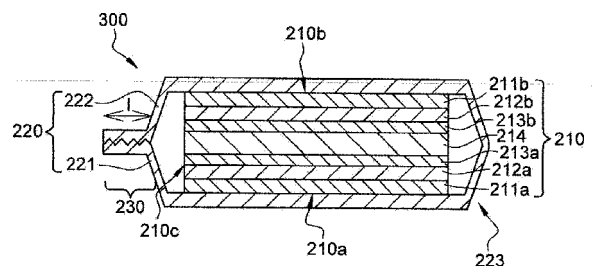
74 Mandataire(s) : CABINET CAMUS LEBKIRI Société à responsabilité limitée.

54 DISPOSITIF DE STOCKAGE D'ENERGIE AYANT UNE FORTE DENSITE D'ENERGIE VOLUMIQUE.

57 L'invention concerne un dispositif de stockage d'énergie électrochimique (300) comprenant:

- un empilement de couches actives (210) présentant des première et deuxième faces (210a, 210b) opposées et des flancs (210c) reliant les première et deuxième faces;
- un premier collecteur de courant comprenant une première couche métallique (221) en contact direct avec la première face de l'empilement; et
- un deuxième collecteur de courant comprenant une deuxième couche métallique (222) en contact direct avec la deuxième face de l'empilement.

Les première et deuxième couches métalliques (221, 222) sont liées entre elles dans une zone de scellement (230) située au-delà des flancs (210c) de l'empilement (210), de manière à sceller hermétiquement l'empilement.



FR 3 080 953 - A1



DISPOSITIF DE STOCKAGE D'ÉNERGIE AYANT UNE FORTE DENSITÉ D'ÉNERGIE VOLUMIQUE

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un dispositif de stockage d'énergie sous forme électrochimique, par exemple un accumulateur électrochimique à base de lithium, dont l'empilement de couches actives est protégé de l'environnement extérieur par une couche d'encapsulation métallique.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Un dispositif de stockage d'énergie sous forme électrochimique comporte un empilement de couches actives, aussi appelé « cœur électrochimique ». Ce cœur électrochimique comprend au moins une électrode positive (ou cathode), une électrode négative (anode) et une couche d'électrolyte disposée entre les électrodes positive et négative. En outre, le dispositif de stockage comporte généralement un collecteur de courant positif (ou cathodique), en contact avec l'électrode positive, et un collecteur de courant négatif (anodique), en contact avec l'électrode négative. Les collecteurs de courant sont souvent considérés comme faisant partie intégrante du cœur électrochimique, notamment lorsqu'ils recouvrent entièrement les électrodes.

Le cœur électrochimique est, dans la plupart des dispositifs de stockage connus, sensible à l'oxygène et à la vapeur d'eau présente dans l'air. En particulier, certains matériaux d'électrode utilisés dans les accumulateurs au lithium ou au sodium peuvent réagir violemment avec ces espèces oxydantes, soulevant d'importants problèmes de sécurité (ex. explosion, production d'acide...). Chacun de ces dispositifs est donc équipé de moyens d'encapsulation (ou de protection) afin d'isoler le cœur électrochimique de l'air ambiant.

On distingue plusieurs configurations de dispositif de stockage d'énergie, en fonction notamment des moyens d'encapsulation employés.

Les figures 1A, 1B et 1C représentent trois de ces configurations : la micro-batterie (« thin-film battery » en anglais), la batterie bouton (« coin cell ») et la batterie pochette (« pouch cell ») respectivement.

Le cœur électrochimique d'une micro-batterie (cf. Fig.1A) est classiquement formé en déposant successivement sur un substrat 100, sous la forme de couches minces (typiquement d'épaisseur inférieure à 20 μm), un collecteur de courant positif 111, une électrode positive 112, une couche d'électrolyte 113, une électrode négative 114 et un collecteur de courant négatif 115. Cet empilement de couches minces est protégé contre la diffusion des espèces oxydantes par un système d'encapsulation comprenant, en plus du substrat 100 (lorsque celui-ci est imperméable aux espèces oxydantes), une ou plusieurs couches minces d'encapsulation, typiquement une couche de polymère adhésif 121 et une couche barrière métallique 122. L'épaisseur cumulée du système d'encapsulation (substrat 100 et couches d'encapsulation 121-122) est d'au moins 150 μm , alors que l'épaisseur de l'empilement de couches minces ne dépasse généralement pas 40 μm .

La batterie bouton (cf. Fig.1B) ne requiert pas de substrat. Dans cette configuration de dispositif, l'électrode positive 112 et l'électrode négative 114 sont déposées sur deux feuilles métalliques formant respectivement le collecteur de courant positif 111 et le collecteur de courant négatif 115. Puis, la couche d'électrolyte 113 est déposée sur l'une des électrodes, avant que l'autre électrode (avec son collecteur de courant) ne soit rapportée sur la couche d'électrolyte 113 pour finaliser le cœur électrochimique de la batterie bouton. Le système d'encapsulation de la batterie bouton comporte un capot métallique inférieur 123a et un capot métallique supérieur 123b, disposés de part et d'autre du cœur électrochimique. Ces capots métalliques 123a et 123b sont sertis dans une zone 124 située à la périphérie du cœur électrochimique. L'étanchéité du système d'encapsulation est assurée par un joint électriquement isolant 125 disposé entre les deux capots métalliques 123a-123b dans la zone de sertissage 124. La batterie bouton comporte enfin des ressorts 126 qui compriment le cœur électrochimique et relie électriquement les collecteurs de courant 111, 115 aux capots métalliques 123a, 123b. Chacun des capots métalliques 123a-123b mesure environ 500 μm d'épaisseur.

Le cœur électrochimique de la batterie pochette (cf. Fig.1C) est réalisé de la même façon que celui de la batterie bouton, i.e. par dépôt des électrodes sur des feuilles métalliques. Il est protégé par un emballage (appelé « pochette ») constitué de deux enveloppes multicouches, chaque enveloppe comprenant au moins deux couches

d'encapsulation, typiquement une couche de polymère adhésif 121 et une couche barrière métallique 122. Les deux enveloppes multicouches sont scellées entre elles dans une zone 124' située à la périphérie du cœur électrochimique, typiquement par chauffage des couches de polymère adhésif 121. Contrairement aux capots métalliques 123a-123b de la batterie bouton, l'emballage de la batterie pochette peut être flexible compte tenu de l'épaisseur des couches d'encapsulation 121-122, typiquement de l'ordre de 50 μm chacune.

Dans la zone de scellement 124', la protection latérale du cœur électrochimique contre la diffusion des espèces oxydantes est assurée uniquement par le polymère adhésif. La zone de scellement 124' doit par conséquent présenter une largeur importante (typiquement 5 mm) pour conférer une durée de vie suffisante à la batterie pochette. Cette zone de scellement étendue augmente l'encombrement de la batterie pochette.

Le cœur électrochimique de la batterie pochette peut être simple, comme dans la micro-batterie de la figure 1A et la batterie bouton de la figure 1B, ou double comme illustré sur la figure 1C, c'est-à-dire construit de manière symétrique autour d'un des collecteurs de courant (le collecteur de courant positif 111 sur la figure 1C). Le document US2005/0191545 décrit un exemple de batterie pochette à cœur électrochimique double.

Dans les trois configurations décrites ci-dessus, le système d'encapsulation occupe une part importante du volume total du dispositif de stockage. Il limite donc fortement la densité d'énergie volumique du dispositif de stockage, calculée à partir de ce volume total.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

L'invention vise à réduire l'encombrement des moyens d'encapsulation employés dans un dispositif de stockage d'énergie électrochimique, de façon à augmenter la densité d'énergie volumique de ce dispositif.

Selon un premier aspect de l'invention, on tend à satisfaire ce besoin en prévoyant un dispositif de stockage d'énergie électrochimique comprenant :

- un empilement de couches actives présentant des première et deuxième faces opposées et des flancs reliant les première et deuxième faces ;

- un premier collecteur de courant comprenant une première couche métallique en contact direct avec la première face de l'empilement ; et
- un deuxième collecteur de courant comprenant une deuxième couche métallique en contact direct avec la deuxième face de l'empilement ;

5 et dans lequel les première et deuxième couches métalliques sont liées entre elles dans une zone de scellement située au-delà des flancs de l'empilement, de manière à sceller hermétiquement l'empilement.

Ainsi, dans le dispositif de stockage d'énergie selon l'invention, les premier et deuxième collecteurs de courant servent à encapsuler l'empilement de couches
10 actives. Comme les collecteurs de courant sont constitués de métal, et donc imperméables aux espèces oxydantes telles que l'oxygène et la vapeur d'eau, les capots ou couches d'encapsulation classiquement superposés aux collecteurs de courant peuvent être supprimés. Les moyens pour protéger l'empilement de couches actives sont donc réduits, plus compacts que les systèmes d'encapsulation de l'art
15 antérieur, ce qui a pour résultat d'augmenter la densité d'énergie volumique du dispositif de stockage.

De préférence, l'empilement de couches actives comporte une première couche active, de type électrode ou électrolyte, en contact avec la première couche métallique et une deuxième couche active, de type électrode ou électrolyte, en contact avec la
20 deuxième couche métallique.

Avantageusement, l'empilement de couches actives comporte une ou plusieurs couches d'un électrolyte solide.

Dans un premier mode de réalisation du dispositif selon l'invention, l'empilement de couches actives comporte successivement une première électrode, une couche
25 d'électrolyte et une deuxième électrode, de polarité opposée à la première électrode. Les premier et deuxième collecteurs de courant sont alors de polarités opposées et isolés électriquement.

Selon un développement de ce premier mode de réalisation, les première et deuxième couches métalliques sont de préférence liées entre elles par une colle de scellement
30 en un matériau électriquement isolant.

Dans un deuxième mode de réalisation, l'empilement de couches actives comporte successivement une première électrode d'une première polarité, une première couche d'électrolyte, une deuxième électrode d'une deuxième polarité opposée à la première polarité, un troisième collecteur de courant, une troisième électrode de la deuxième polarité, une deuxième couche d'électrolyte et une quatrième électrode de la première polarité. Les premier et deuxième collecteurs de courant sont alors de même polarité.

Selon un développement de ce deuxième mode de réalisation, les première et deuxième couches métalliques sont constituées par une même feuille métallique pliée autour de l'empilement de couches actives.

10 Le dispositif de stockage d'énergie selon l'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, considérées individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- les première et deuxième couches métalliques sont chacune constituées d'une feuille métallique ;
- 15 - les première et deuxième couches métalliques présentent chacune une épaisseur comprise entre 10 μm et 50 μm ;
- le dispositif de stockage d'énergie est un accumulateur au lithium.

Un deuxième aspect de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un dispositif de stockage d'énergie électrochimique, comprenant les étapes suivantes :

- 20 - former un empilement de couches actives, l'empilement présentant des première et deuxième faces opposées et des flancs reliant les première et deuxième faces ;
 - disposer l'empilement de couches actives entre un premier collecteur de courant et un deuxième collecteur de courant, le premier collecteur de courant comprenant une première couche métallique en contact direct avec la première face de l'empilement et le deuxième collecteur de courant comprenant une deuxième couche métallique en contact direct avec la deuxième face de l'empilement ;
 - 25 - lier entre elles les première et deuxième couches métalliques dans une zone de scellement située au-delà des flancs de l'empilement, de manière à sceller hermétiquement l'empilement.
- 30

De préférence, l'empilement de couches actives est disposé entre les premier et deuxième collecteurs de courant en effectuant les opérations suivantes :

- disposer une partie au moins de l'empilement de couches actives sur une première partie d'une feuille métallique ; et
- 5 - rabattre une deuxième partie de la feuille métallique sur ladite partie de l'empilement de couches actives.

Les première et deuxième couches métalliques peuvent être liées entre elles par soudure ou par une colle de scellement.

10 Le scellement de l'empilement de couches actives est avantageusement effectué sous vide.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est donnée ci-dessous, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux figures annexées, parmi lesquelles :

- 15 - les figures 1A, 1B et 1C, précédemment décrites, représentent diverses configurations de dispositif de stockage d'énergie électrochimique selon l'art antérieur ;
- la figure 2 représente schématiquement un dispositif de stockage d'énergie électrochimique selon un premier mode de réalisation de l'invention ;
- 20 - la figure 3 représente schématiquement un dispositif de stockage d'énergie électrochimique selon un deuxième mode de réalisation de l'invention ;
- la figure 4 représente la densité d'énergie volumique d'un dispositif de stockage selon la figure 3 et celle d'un dispositif de stockage selon la figure 1C, en fonction de leur épaisseur ;
- 25 - les figures 5A-5H représentent un premier exemple de procédé pour fabriquer un dispositif de stockage d'énergie électrochimique selon l'invention ; et
- les figures 6A-6G représentent un deuxième exemple de procédé pour fabriquer un dispositif de stockage d'énergie électrochimique selon l'invention.

30 Pour plus de clarté, les éléments identiques ou similaires sont repérés par des signes de référence identiques sur l'ensemble des figures.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE D'AU MOINS UN MODE DE RÉALISATION

La figure 2 est une vue en coupe d'un dispositif de stockage d'énergie électrochimique 200 selon un premier mode de réalisation de l'invention. Le dispositif de stockage 200 est de préférence un générateur électrochimique de type accumulateur. Il est alors capable de supporter de nombreux cycles de charge/décharge. Alternativement, le dispositif de stockage 200 peut être une pile, qui n'est pas conçue pour être rechargée (à la différence d'un accumulateur).

Le dispositif de stockage 200 comporte un empilement de couches actives 210, aussi appelé « cœur électrochimique », et des moyens 220 pour encapsuler cet empilement de couches actives 210.

Dans la description qui suit, on appelle « actives » des couches qui jouent un rôle dans le fonctionnement électrochimique du dispositif. Les couches actives peuvent être de deux types : soit de type électrode, positive ou négative (respectivement cathode ou anode), soit de type électrolyte. Les électrodes sont le siège des réactions d'oxydo-réduction et donc le lieu de stockage et de conversion de l'énergie électrochimique en énergie électrique (et inversement dans le cas d'un accumulateur). L'électrolyte assure le transport des espèces ioniques entre les électrodes positive et négative et isole électriquement ces mêmes électrodes. Un empilement de couches actives désigne ici plusieurs couches actives superposées, sans pour autant exclure la présence d'une couche inactive, tel qu'un collecteur de courant électrique, entre deux couches actives.

Dans ce premier mode de réalisation, l'empilement de couches actives 210 comprend successivement une première électrode 211 (positive ou négative), une couche d'électrolyte 212 et une deuxième électrode 213 de polarité opposée à la première électrode 211 (autrement dit, négative lorsque la première électrode 211 est une électrode positive et positive lorsque la première électrode 211 est une électrode négative). Le dispositif de stockage 200 possède donc un cœur électrochimique simple.

Les moyens d'encapsulation 220, aussi désignés par l'expression « système d'encapsulation », comprennent un premier collecteur de courant et une deuxième collecteur de courant. Le premier collecteur de courant (dit inférieur, car situé sous

l'empilement 210) comprend une première couche métallique 221 disposée en contact direct avec la première électrode 211. De façon similaire, le deuxième collecteur de courant (dit supérieur, car situé sur l'empilement 210) comprend une deuxième couche métallique 222 disposée en contact direct avec la deuxième électrode 213. Le dispositif de stockage 200 est ainsi construit de façon symétrique par rapport à la couche d'électrolyte 212.

Les première et deuxième couches métalliques 221-222 sont constituées d'un métal, de préférence choisi parmi le cuivre, l'aluminium, le titane, le nickel et le tungstène, ou d'un alliage de métaux.

La première couche métallique 221 du premier collecteur de courant recouvre entièrement une première face 210a de l'empilement 210, tandis que la deuxième couche métallique 222 du deuxième collecteur de courant recouvre entièrement une deuxième face 210b de l'empilement 210. Les première et deuxième faces 210a-210b de l'empilement 210 sont opposées et reliées entre elles par les flancs (ou faces latérales) 210c de l'empilement 210.

Les dimensions des première et deuxième faces 210a-210b sont bien supérieures à la hauteur des flancs 210c, ladite hauteur correspondant à l'épaisseur de l'empilement 210. De préférence, l'empilement 210 est un parallélépipède rectangle dont les faces dites « principales » 210a-210b mesurent entre 10 mm et 500 mm dans les deux directions (orthogonales) du plan et dont les faces latérales 210c mesurent entre 50 μm et 500 μm de hauteur.

Chacune des première et deuxième couches métalliques 221-222 s'étend en outre au-delà des flancs 210c de l'empilement 210, jusque dans une zone de scellement 230 située de préférence en regard des flancs 210c. La zone de scellement 230 est dans ce premier mode de réalisation une zone périphérique, c'est-à-dire qu'elle entoure l'empilement 210.

Les première et deuxième couches métalliques 221-222 sont liées entre elles dans la zone de scellement 230. A l'instar de la première électrode 211 et de la deuxième électrode 213 (avec lesquelles ils sont en contact), le premier collecteur de courant et le deuxième collecteur de courant du dispositif 200 sont de polarités opposées. Ils sont

donc isolés électriquement l'un de l'autre. Pour réaliser cette isolation électrique, les couches métalliques 221 et 222 sont avantageusement liées au moyen d'une colle de scellement en un matériau électriquement isolant. Cette colle de scellement est de préférence formée d'un matériau polymère thermoscellable, avantageusement de la famille des polyoléfines ou des polyuréthanes, tel que le polypropylène.

L'épaisseur de la couche de colle utilisée pour sceller le dispositif de stockage 200 est inférieure à l'épaisseur cumulée des couches de polymère adhésif employées dans la batterie pochette de la figure 1C. Par conséquent, la zone de scellement 230 du dispositif de stockage 200 peut être moins large (largeur l) que la zone de scellement 124' de la batterie pochette. Cela contribue à réduire le volume total du dispositif de stockage et donc à augmenter sa densité d'énergie volumique.

De préférence, les premier et deuxième collecteurs de courant du dispositif de stockage 200 sont chacun constitués d'une seule couche ou feuille métallique dont l'épaisseur est comprise entre 10 μm et 50 μm . Chaque collecteur de courant peut alternativement être constitué de plusieurs couches métalliques superposées dont la somme des épaisseurs est comprise entre 10 μm et 50 μm . Le système d'encapsulation du dispositif de stockage 200 est alors particulièrement compact.

La figure 3 représente, toujours en vue de coupe, un dispositif de stockage d'énergie électrochimique 300 selon un deuxième mode de réalisation de l'invention.

Comme le dispositif 200 de la figure 2, le dispositif de stockage 300 comprend un empilement de couches actives 210 encapsulé par deux collecteurs de courant. Chaque collecteur de courant comprend une couche métallique 221, 222 qui recouvre entièrement une face 210a, 210b de l'empilement et s'étend en outre en dehors de l'empilement.

Dans ce deuxième mode de réalisation, l'empilement de couches actives 210 comporte successivement une première électrode 211a d'une première polarité (positive ou négative), une première couche d'électrolyte 212a, une deuxième électrode 213a d'une deuxième polarité opposée à la première polarité, un troisième collecteur de courant 214, une troisième électrode 213b de la deuxième polarité, une deuxième couche d'électrolyte 212b et une quatrième électrode 211b de la première

polarité. Autrement dit, le cœur électrochimique du dispositif de stockage 300 est double.

La première couche métallique 221 du premier collecteur de courant est en contact direct avec la première électrode 211a, tandis que la deuxième couche métallique 222 du deuxième collecteur de courant est en contact direct avec la quatrième électrode 211b. Les premier et deuxième collecteurs de courant du dispositif 300 sont donc de même polarité (la première). Le dispositif de stockage 300 est ainsi construit de façon symétrique par rapport au troisième collecteur de courant 214.

Les première et deuxième couches métalliques 221-222 sont avantageusement constituées par deux parties d'une même feuille métallique. Cette feuille métallique est pliée sur elle-même dans une zone de pliage 223 et renferme l'empilement de couches actives 210. La zone de pliage 223 de la feuille métallique se situe de préférence en regard d'un des flancs 210c de l'empilement. En regard des autres flancs 210c (au nombre de trois dans le cas d'un parallélépipède), les couches métalliques 221-222 sont liées entre elles de manière à sceller hermétiquement l'empilement 210. Dans ce deuxième mode de réalisation, la zone de scellement 230 ne s'étend donc pas sur toute la périphérie de l'empilement (mais sur seulement trois des quatre flancs de l'empilement parallélépipédique). Une économie de surface (et donc de volume) est ainsi réalisée.

En résumé, le dispositif de stockage 300 (Fig.3) se distingue du dispositif de stockage 200 (Fig.2) par la composition de l'empilement de couches actives 210, par le fait que les collecteurs de courant sont de même polarité et par l'agencement de la zone de scellement 230 (par exemple sur trois côtés au lieu de quatre).

Les premier et deuxième collecteurs de courant du dispositif de stockage 300 sont de préférence constitués d'une seule et même feuille métallique (ou de plusieurs feuilles métalliques superposées) dont l'épaisseur (totale) est comprise entre 10 μm et 50 μm .

Avantageusement, les couches métalliques 221 et 222 sont liées dans la zone de scellement 230 par soudure, par exemple à ultrasons. Cette soudure peut être réalisée avec ou sans brasure, c'est-à-dire avec ou sans apport de métal ou alliage intermédiaire. La soudure est plus avantageuse que le collage par un matériau

polymère thermoscellable, car la largeur l de la zone de scellement 230 peut être ainsi encore plus réduite.

Le dispositif de stockage 300 représenté par la figure 3 est donc plus compact que le dispositif de stockage 200 de la figure 2. Il en résulte que la densité d'énergie volumique du dispositif 300 est supérieure à la densité d'énergie volumique du dispositif 200 (pour une même capacité de stockage), elle-même supérieure à celle des dispositifs de l'art antérieur.

La figure 4 montre la densité d'énergie volumique du dispositif de stockage 300 et, à titre de comparaison, celle d'une batterie pochette de type Li-ion selon l'art antérieur (Fig.1C). Les densités sont représentées en fonction de l'épaisseur (totale) des composants. Elles ont été calculées pour un même empilement de couches actives et une même surface de composant (ici 25 mm*25 mm).

On constate que la densité d'énergie du dispositif de stockage selon l'invention est bien supérieure à celle de la batterie pochette, dans un rapport variant de 1,5 pour une épaisseur de 350 μm à 4,5 pour une épaisseur de 250 μm . Plus l'épaisseur du composant est faible, plus le volume du système d'encapsulation possède un impact fort sur la densité d'énergie volumique, et plus le rapport de densités (entre le dispositif selon l'invention et le dispositif selon l'art antérieur) est important.

Dans une variante de réalisation du dispositif de stockage 300 (non représentée par les figures), les couches métalliques 221 et 222 (constituées par une même feuille) sont liées entre elles par une colle de scellement, en matériau isolant ou conducteur électriquement.

Dans le dispositif de stockage selon l'invention, la fonction d'encapsulation est ainsi remplie par deux collecteurs de courant métalliques, en couche(s) mince(s), qui peuvent être de polarités opposés (Fig.2) ou au contraire de même polarité (Fig.3). Une telle solution d'encapsulation n'a pas été développée jusqu'à présent en raison du risque de dégradation des collecteurs de courant métalliques (et donc d'une défaillance de l'encapsulation). En effet, en vieillissant, les couches d'électrolyte de la plupart des dispositifs de stockage (par exemple les accumulateurs lithium-ion) se décomposent. Des produits de décomposition, tels que l'acide fluorhydrique, sont alors

généralisés et corrodent le métal formant les collecteurs de courant. Pour éviter que la corrosion ne s'étende aux couches d'encapsulation dites « barrières », également en métal, une couche de polymère a été interposée entre chaque couche barrière métallique et le collecteur de courant qu'elle recouvre, aboutissant aux solutions d'encapsulation à plusieurs couches d'encapsulation de l'art antérieur (cf. Fig.1A et 1C). Dans les dispositifs de stockage connus, la couche de polymère remplit donc deux fonctions, une fonction de collage pour réaliser l'assemblage mécanique et une fonction de protection contre la corrosion de la couche barrière métallique.

Pour minimiser le risque de corrosion des collecteurs de courant, l'électrolyte du dispositif de stockage selon l'invention est avantageusement sous une forme solide. Un électrolyte solide est en effet moins sujet à la décomposition que les électrolytes liquides. L'électrolyte est de préférence choisi parmi des matériaux qui ne génèrent pas de produits de décomposition corrosifs (par exemple, le LiPF_6 génère des produits de décomposition corrosifs). On peut citer à titre d'exemple le LiFSi . Un électrolyte solide facilite en outre l'assemblage du dispositif de stockage selon l'invention, comparé aux électrolytes liquides couramment employés dans les dispositifs de l'art antérieur (qui sont donc confrontés à des difficultés de remplissage).

Le dispositif de stockage selon l'invention peut être un accumulateur (ou une pile) au lithium (de type lithium métal, lithium ion ou « lithium free »), au sodium, au zinc..., selon la nature des matériaux d'électrode et d'électrolyte employés.

Le procédé de fabrication du dispositif de stockage selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- une étape S1 de formation d'une partie au moins de l'empilement de couches actives 210, de préférence à partir d'un collecteur de courant (positif ou négatif) ;
- une étape S2 au cours de laquelle l'empilement de couches actives 210 est disposé entre les première et deuxième couches métalliques 221-222 ; et
- une étape S3 au cours de laquelle les première et deuxième couches métalliques 221-222 sont liées en elles (par exemple en les soudant ou en les collant), de manière à sceller hermétiquement l'empilement.

Lorsqu'une partie seulement de l'empilement de couches actives 210 est formé à

l'étape S1, celui-ci est finalisé (i.e. complété) au moment même où il est recouvert par les couches métalliques 221-222, par exemple dès lors qu'une électrode a été préalablement déposée sur l'une des couches métalliques 221-222. Autrement dit, la partie restante de l'empilement de couches actives est formée pendant l'étape S2 (i.e. une partie de la formation de l'empilement de couches actives est réalisée pendant l'étape S2).

Pour obtenir un dispositif de stockage dont les premier et deuxième collecteurs de courant sont de polarités opposées (comme celui de la figure 2), l'empilement de couches actives est de préférence formé entièrement, puis disposé entre deux feuilles métalliques.

Pour obtenir un dispositif de stockage dont les premier et deuxième collecteurs de courant sont de même polarité (comme celui de la figure 3), l'empilement (ou la partie de l'empilement formée à l'étape S1) est avantageusement disposé(e) sur une première partie d'une feuille métallique et une deuxième partie de la feuille métallique est rabattue sur (la partie de) l'empilement de couches actives.

Le scellement S3 de l'empilement de couches actives est avantageusement effectué sous vide. Ainsi, lorsque le dispositif (scellé) retourne à la pression atmosphérique, des forces de directions opposées s'exercent sur les couches métalliques 221-222 et compriment l'empilement de couches actives 210 disposé à l'intérieur. Un bon contact électrique entre l'empilement 210 et les couches métalliques 221-222 est alors obtenu, sans prévoir de ressorts ou un quelconque moyen supplémentaire. Dans certains cas, cette compression améliore en outre le contact électrique entre toutes les couches de l'empilement.

Deux exemples de mise en œuvre du procédé de fabrication vont maintenant être décrits en référence aux figures 5A-5H et 6A-6G.

Les figures 5A-5H représentent des étapes S11 à S18 pour fabriquer un accumulateur de type lithium métal (l'anode est formée de lithium métallique) à cœur électrochimique double.

Les étapes S11-S13 sont relatives à la formation d'une partie 210' de l'empilement de couches actives (étape S1). Les étapes S14-S15 sont relatives à la préparation des

premier et deuxième collecteurs de courant. Les étapes S16-S18 sont relatives au placement de la partie 210' de l'empilement de couches actives entre les premier et deuxième collecteurs de courant et au scellement de l'accumulateur (étapes S2 et S3).

5 A l'étape S11 de la figure 5A, un collecteur de courant positif 214 en aluminium et d'épaisseur égale à 20 μm est découpé au format souhaité. Une languette 214a est prévue lors de ce découpage, pour former l'une des bornes de l'accumulateur. Une électrode positive 213 est ensuite déposée (par exemple par une technique d'enduction de type « slot-dye coating ») sur chacune des faces du collecteur de courant positif 214 lors de l'étape S12 (cf. Fig.5B), sans toutefois recouvrir la
10 languette 214a. Le matériau des électrodes positives 213 est de préférence composé d'une poudre de LiCoO_2 , de polyfluorure de vinylidène (PVDF) et de carbone. A l'étape S13 (cf. Fig.5C), l'ensemble formé par le collecteur de courant 214 et les électrodes 213 est recouvert sur ses deux faces d'une couche d'électrolyte 212, de préférence formé par l'association d'une matrice polymère (par exemple de type
15 PEGMA), d'un sel de lithium (par exemple LiFSi) et d'un solvant (par exemple de type liquide ionique). La couche d'électrolyte 212 est par exemple déposée par immersion dans un bain liquide (technique d'enduction appelée « trempage-retrait », ou « dip-coating » en anglais), puis solidifiée par photo-réticulation UV.

Par ailleurs, deux électrodes négatives 211a-211b de 20 μm d'épaisseur sont
20 déposées lors de l'étape S14 (cf. Fig.5D) sur un feuillard en cuivre 220 d'épaisseur égale à 15 μm . Chaque électrode négative 211a, 211b est constituée d'une feuille en lithium et recouvre un peu moins de la moitié du feuillard en cuivre 220. Puis, en S15 (cf. Fig.5E), une première couronne 231 de polypropylène de 25 μm d'épaisseur est déposée sur une première moitié 221 du feuillard en cuivre 220.

25 A l'étape S16 (cf. Fig.5F), la partie 210' de l'empilement de couches actives obtenue à l'étape S13 (électrolyte 212/électrode 213 positive/collecteur positif 214/électrode positive 213/électrolyte 212) est déposée sur la première moitié 221 du feuillard en cuivre 220, en contact avec l'électrode négative 211a et une partie de la première couronne 231. Puis, en S17 (cf. Fig.5G), une deuxième couronne 232 de
30 polypropylène de 25 μm d'épaisseur est déposée sur la première moitié 221, au-dessus de la première couronne 231 et de la partie 210' de l'empilement de couches

actives. Le feuillard en cuivre 220 est ensuite plié en son milieu, selon l'axe y, de façon à rabattre une seconde moitié 222 du feuillard sur la partie 210' de l'empilement de couches actives et la deuxième couronne 232. L'électrode négative 211b située sur cette deuxième moitié 222 du feuillard est alors disposée en contact avec la partie 210' de l'empilement (finalisant l'empilement de couches actives). Enfin, lors de l'étape S18 (cf. Fig.5H), l'accumulateur est scellé en faisant fondre le polypropylène des couronnes périphériques 231-232, par exemple lors d'un recuit à une température de 150 °C pendant une durée de 30 secondes.

Les première et deuxième moitiés 221-222 du feuillard en cuivre 220 forment ainsi les (premier et deuxième) collecteurs de courant négatifs de l'accumulateur au lithium. L'accumulateur peut être testé électriquement en prenant le contact électrique sur la languette 214a du collecteur de courant positif et sur une face extérieure d'un des collecteurs de courant négatifs 221-222.

Les figures 6A-6H représentent des étapes S21 à S27 pour fabriquer un accumulateur de type « lithium free » à cœur électrochimique double. Un accumulateur « lithium free » est fabriqué sans prévoir de matériau d'anode dans l'empilement de couches actives. Le collecteur de courant négatif est donc mis en contact, au moment de la fabrication de l'accumulateur, directement avec la couche d'électrolyte. L'anode se forme lors de la première charge de l'accumulateur, après scellement du composant, par accumulation sur le collecteur de courant négatif des ions lithium provenant de l'électrode positive.

A l'étape S21 représentée par la figure 6A, une partie 210' de l'empilement de couches actives est formée comme décrit en relation avec les figures 5A-5C, c'est-à-dire en déposant deux électrodes positives 213a-213b (ex. mélange de LiCoO_2 , PVDF et carbone) de part et d'autre d'un collecteur de courant positif 214 (ex. en aluminium), puis en enrobant l'ensemble collecteur positif/électrodes positives d'une couche électrolyte solide 212. Au cours de l'étape S22 (cf. Fig.6B), la partie 210' de l'empilement est ensuite déposée sur un feuillard en cuivre 220 dont la superficie est approximativement égale à deux fois la superficie de la face inférieure (ou supérieure) de l'empilement. La partie 210' de l'empilement occupe une première moitié 221 du feuillard en cuivre 220. L'épaisseur du feuillard en cuivre 220 est ici de 15 μm alors

que la partie 210' de l'empilement est épaisse d'environ 200 μm .

L'étape S23 de la figure 6C consiste à réaliser une ouverture 240, par exemple par ablation laser, à travers la couche d'électrolyte 212 et l'électrode positive supérieure 213b. Cette ouverture 240 débouche sur le collecteur de courant positif 214. Puis, en S24 (cf. Fig.6C), l'ouverture 240 est remplie d'un matériau thermoscellable 241 électriquement isolant, par exemple le polypropylène.

A l'étape S25 (cf. Fig.6E), une deuxième moitié 222 inoccupée du feuillard en cuivre 220 est rabattue sur la partie 210' de l'empilement, puis soudée à la première moitié 221 du feuillard. Cette soudure, par exemple par ultrasons, est réalisée sur trois des quatre côtés de l'empilement. Les première et deuxième moitiés 221-222 du feuillard en cuivre 220 forment les collecteurs de courant négatifs, inférieur et supérieur, de l'accumulateur « lithium free ».

L'accumulateur « lithium free » est donc scellé par soudure, à la différence de l'accumulateur lithium métal des figures 5A-5H (scellement au moyen d'un polymère thermoscellable).

Une nouvelle ouverture 242 est réalisée (par ablation laser) dans le collecteur de courant négatif supérieur 222 et dans le bouchon de matériau thermoscellable 241 lors de l'étape S26 (cf. Fig.6F). Cette nouvelle ouverture 242 s'étend jusqu'au collecteur de courant positif 214 et servira pour la prise de contact électrique.

Enfin, à l'étape S27 (cf. Fig.6G), l'accumulateur est chargé pour la première fois, en appliquant une différence de potentiel de 4,2 V entre le collecteur de courant positif 214 (via l'ouverture 242) et l'un des collecteurs de courant négatifs 221-222. Il se forme au cours de cette charge initiale deux électrodes négatives 211a-211b en lithium, l'une (211a) disposée entre la couche d'électrolyte 212 et le collecteur de courant négatif inférieur 221, l'autre (211b) disposée entre la couche d'électrolyte 212 et le collecteur de courant négatif supérieur 222.

REVENDICATIONS

1. Dispositif de stockage d'énergie électrochimique (200, 300) comprenant :
- un empilement de couches actives (210) présentant des première et deuxième faces (210a, 210b) opposées et des flancs (210c) reliant les première et deuxième faces ;
 - un premier collecteur de courant comprenant une première couche métallique (221) en contact direct avec la première face (210a) de l'empilement ; et
 - un deuxième collecteur de courant comprenant une deuxième couche métallique (222) en contact direct avec la deuxième face (210b) de l'empilement ;

dispositif caractérisé en ce que les première et deuxième couches métalliques (221, 222) sont liées entre elles dans une zone de scellement (230) située au-delà des flancs (210c) de l'empilement (210), de manière à sceller hermétiquement l'empilement.

2. Dispositif (200, 300) selon la revendication 1, dans lequel l'empilement de couches actives (210) comporte une première couche active (211, 211a, 212), de type électrode ou électrolyte, en contact avec la première couche métallique (221) et une deuxième couche active (213, 211b, 212), de type électrode ou électrolyte, en contact avec la deuxième couche métallique (222).

3. Dispositif (200) selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel l'empilement de couches actives (210) comporte successivement une première électrode (211), une couche d'électrolyte (212) et une deuxième électrode (213), de polarité opposée à la première électrode, et dans lequel les premier et deuxième collecteurs de courant sont de polarités opposées et isolés électriquement.

4. Dispositif (200) selon la revendication 3, dans lequel les première et deuxième couches métalliques (221, 222) sont liées entre elles par une colle de scellement en un matériau électriquement isolant.

5. Dispositif (300) selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel l'empilement de couches actives (210) comporte successivement une première électrode (211a) d'une première polarité, une première couche d'électrolyte (212a), une deuxième électrode (213a) d'une deuxième polarité opposée à la première polarité, un troisième collecteur

de courant (214), une troisième électrode (213b) de la deuxième polarité, une deuxième couche d'électrolyte (212b) et une quatrième électrode (211b) de la première polarité, et dans lequel les premier et deuxième collecteurs de courant sont de même polarité.

5 6. Dispositif (300) selon la revendication 5, dans lequel les première et deuxième couches métalliques (221, 222) sont constituées par une même feuille métallique pliée autour de l'empilement de couches actives.

7. Dispositif (200, 300) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel les première et deuxième couches métalliques (221, 222) sont chacune constituées
10 d'une feuille métallique.

8. Dispositif (200, 300) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel les première et deuxième couches métalliques (221, 222) présentent chacune une épaisseur comprise entre 10 μm et 50 μm .

9. Procédé de fabrication d'un dispositif de stockage d'énergie électrochimique (200,
15 300) comprenant les étapes suivantes :

- former un empilement de couches actives (210), l'empilement présentant des première et deuxième faces (210a, 210b) opposées et des flancs (210c) reliant les première et deuxième faces ;
- disposer l'empilement de couches actives entre un premier collecteur de
20 courant et un deuxième collecteur de courant, le premier collecteur de courant comprenant une première couche métallique (221) en contact direct avec la première face (210a) de l'empilement et le deuxième collecteur de courant comprenant une deuxième couche métallique (222) en contact direct avec la deuxième face (210b) de l'empilement ;
- 25 - lier entre elles les première et deuxième couches métalliques (221, 222) dans une zone de scellement (230) située au-delà des flancs (210c) de l'empilement (210), de manière à sceller hermétiquement l'empilement.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'empilement de couches actives (210) est disposé entre les premier et deuxième collecteurs de courant en effectuant
30 les opérations suivantes :

- disposer une partie (210') au moins de l'empilement de couches actives (210) sur une première partie (221) d'une feuille métallique (220) ; et
 - rabattre une deuxième partie (222) de la feuille métallique sur ladite partie (210') de l'empilement de couches actives.
- 5 11. Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, dans lequel les première et deuxième couches métalliques (221, 222) sont liées entre elles par soudure.
12. Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, dans lequel les première et deuxième couches métalliques (221, 222) sont liées entre elles par une colle de scellement (231, 232).
- 10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans lequel le scellement de l'empilement de couches actives (210) est effectué sous vide.

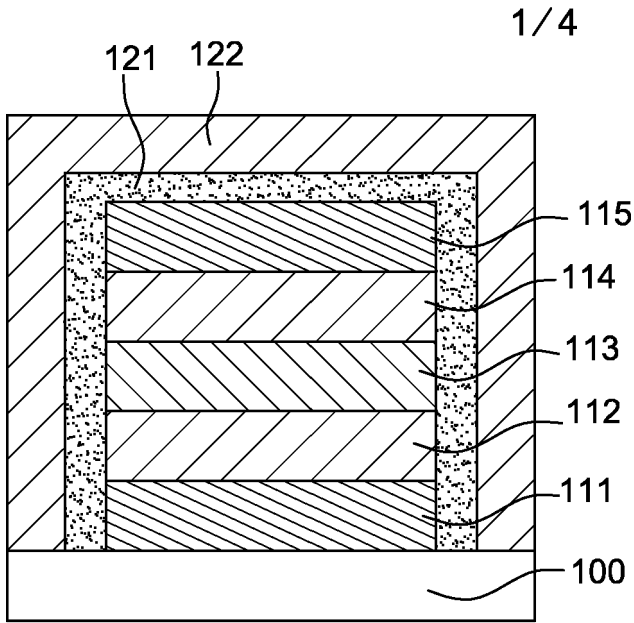


Fig. 1A

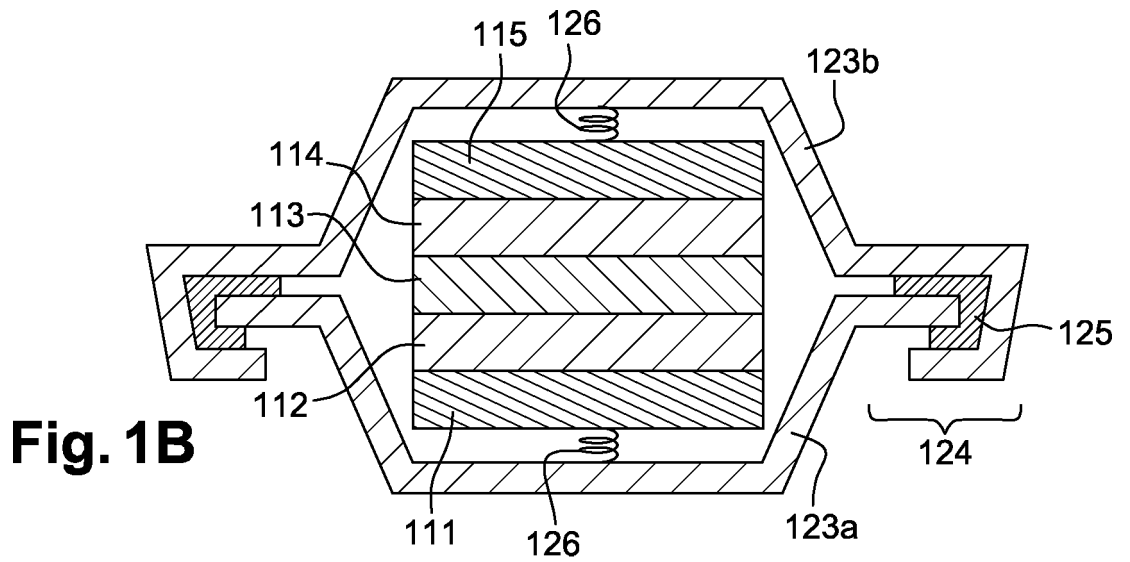


Fig. 1B

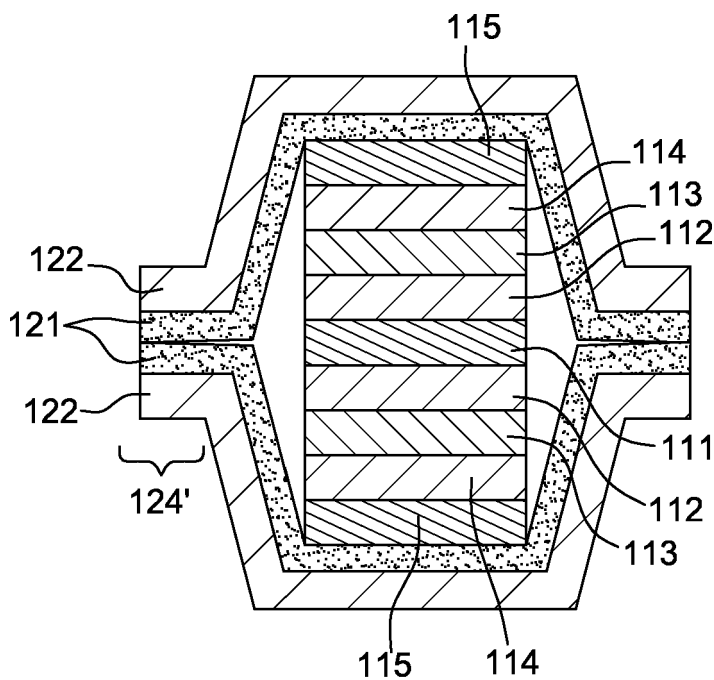
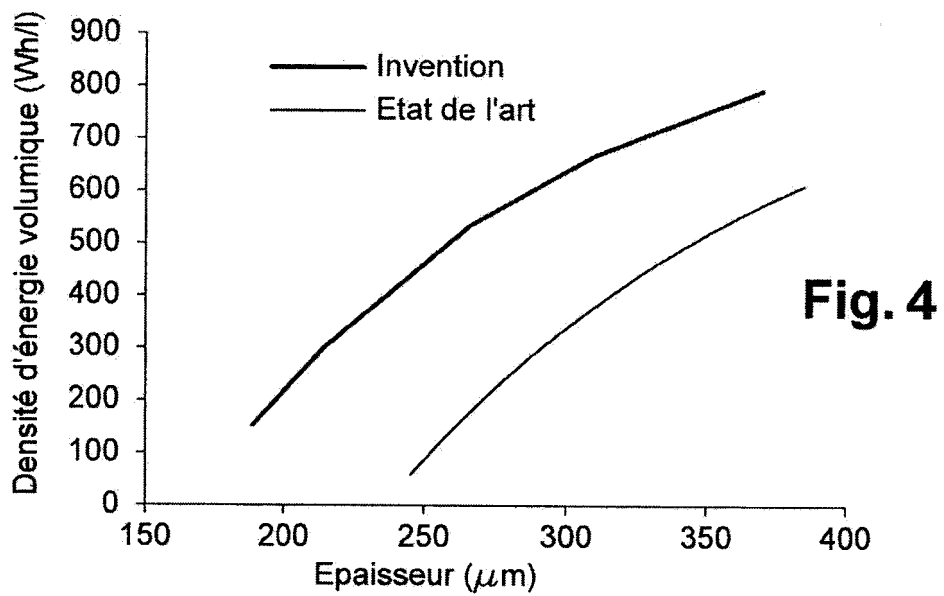
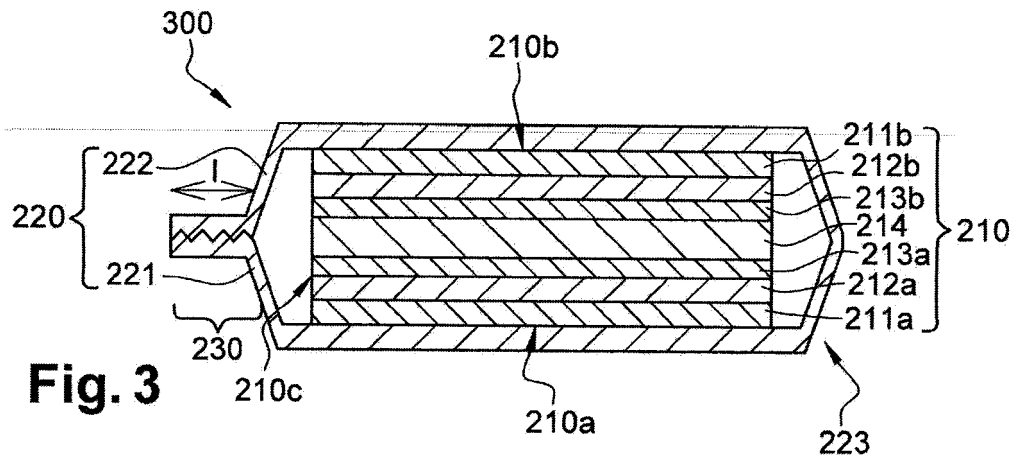
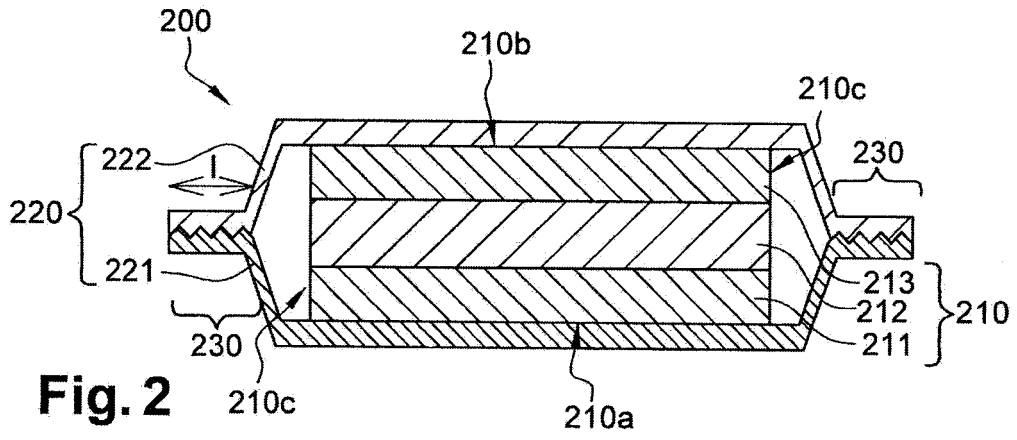


Fig. 1C



3 / 4

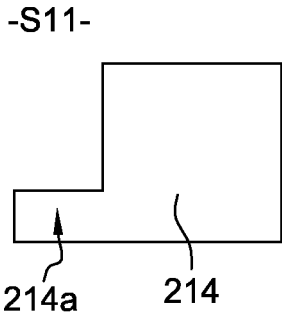


Fig. 5A

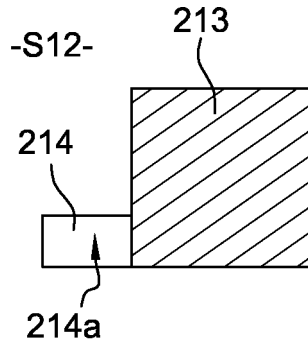


Fig. 5B

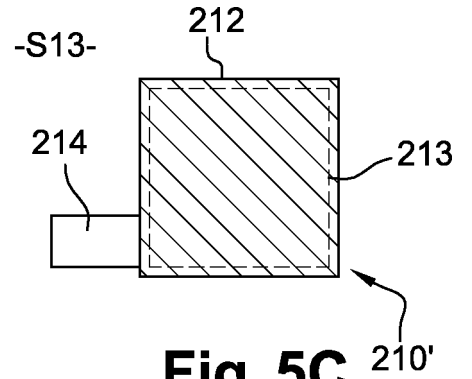


Fig. 5C

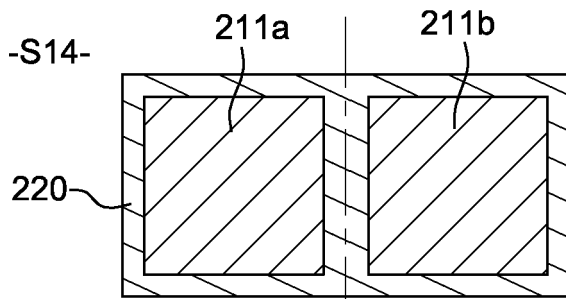


Fig. 5D

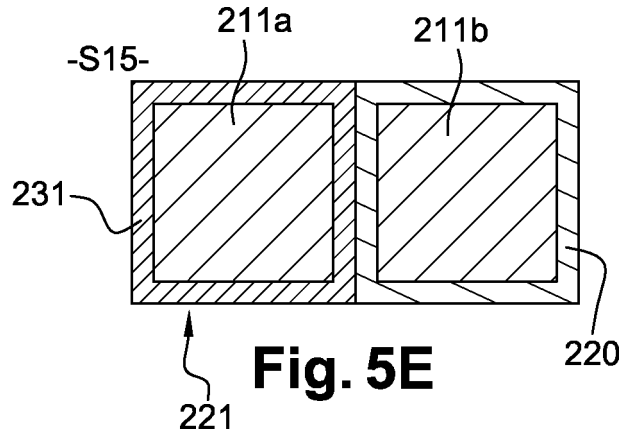


Fig. 5E

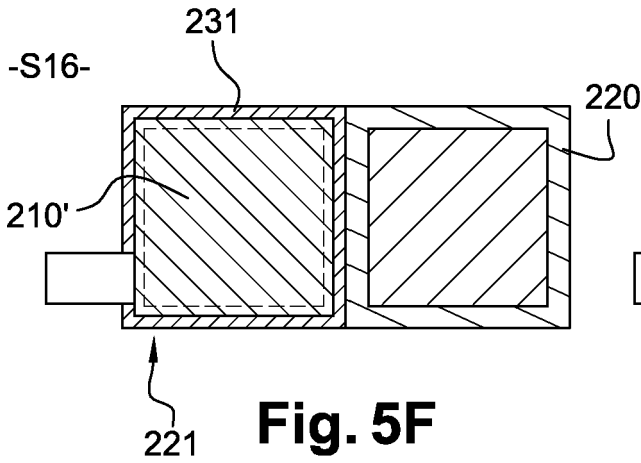


Fig. 5F

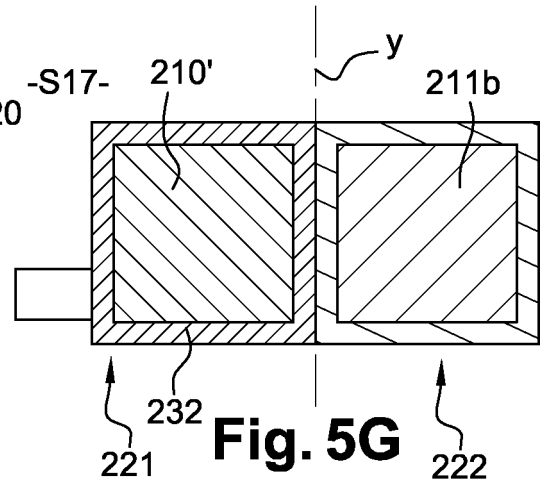


Fig. 5G

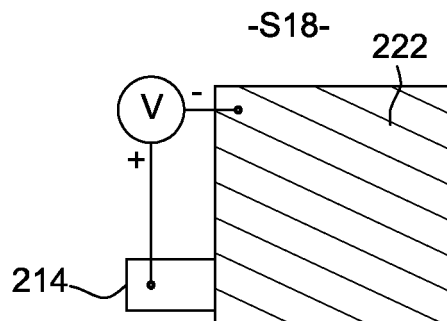


Fig. 5H

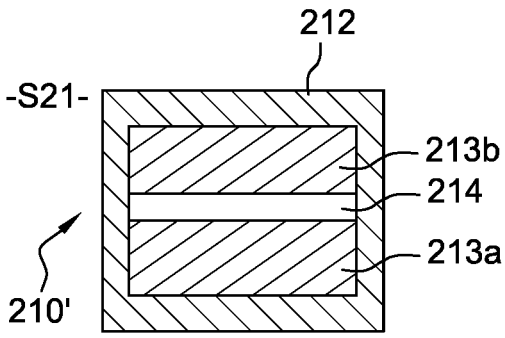


Fig. 6A

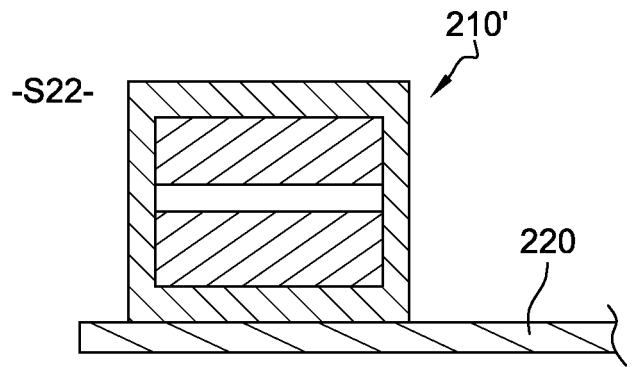


Fig. 6B

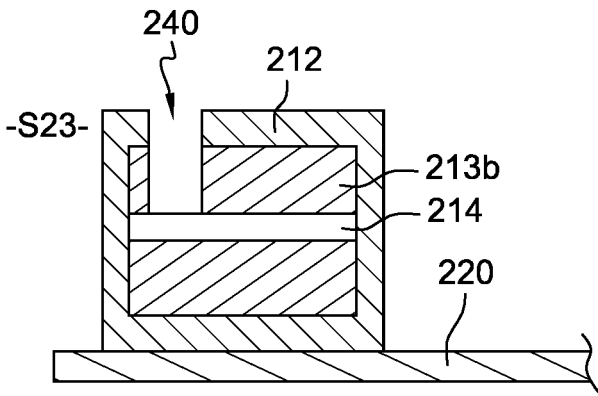


Fig. 6C

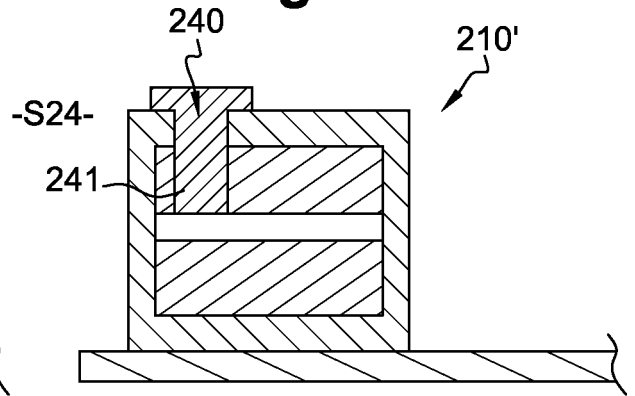


Fig. 6D

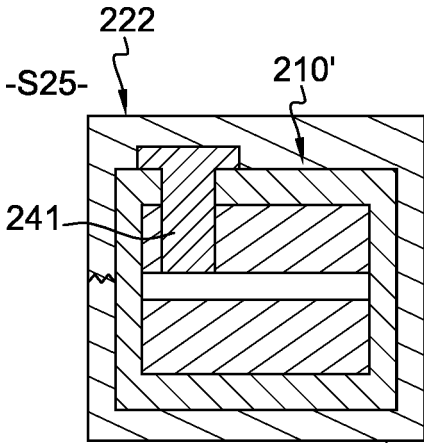


Fig. 6E

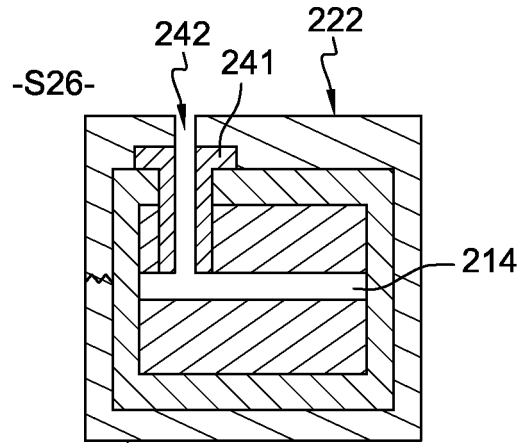


Fig. 6F

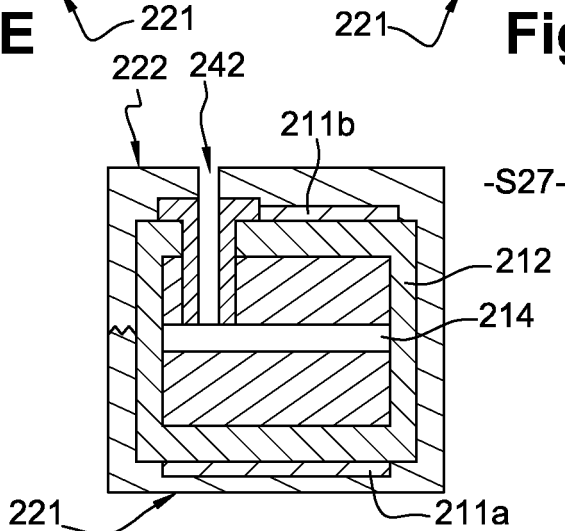


Fig. 6G

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement
nationalFA 852649
FR 1853787

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	EP 2 738 831 A1 (SWATCH GROUP RES & DEV LTD [CH]) 4 juin 2014 (2014-06-04) * alinéas [0010], [0012], [0013], [0035] - [0037], [0039] - [0041]; figure 2 *	1-4,7,8	H01M2/20 H01M2/30 H01M2/32
X	US 2014/377624 A1 (HUANG CHUN-LUNG [TW]) 25 décembre 2014 (2014-12-25) * alinéas [0009], [0013], [0057]; figure 14A * * alinéas [0036], [0045] - [0049]; figures 6A-D *	1,2,5,6, 9-13	
X	JP 2016 033880 A (NGK INSULATORS LTD) 10 mars 2016 (2016-03-10) * alinéas [0014], [0016], [0034]; figure 1 *	1-4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 janvier 2019		Dunn, Halina	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1853787 FA 852649**

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 **22-01-2019**

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
EP 2738831	A1	04-06-2014	CN 103855405 A	11-06-2014
			EP 2738831 A1	04-06-2014
			HK 1199148 A1	19-06-2015
			JP 5770250 B2	26-08-2015
			JP 6280521 B2	14-02-2018
			JP 2014107275 A	09-06-2014
			JP 2015187989 A	29-10-2015
			KR 20140070445 A	10-06-2014
			KR 20150104077 A	14-09-2015
			TW 201429036 A	16-07-2014
			US 2014162116 A1	12-06-2014

US 2014377624	A1	25-12-2014	US 2014377624 A1	25-12-2014
			US 2014377632 A1	25-12-2014

JP 2016033880	A	10-03-2016	JP 6277079 B2	07-02-2018
			JP 2016033880 A	10-03-2016
