

②② Date de dépôt : 30.09.08.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.04.10 Bulletin 10/13.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement public à caractère industriel et
commercial — FR et CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablissement
public à caractère scientifique et technologique — FR.

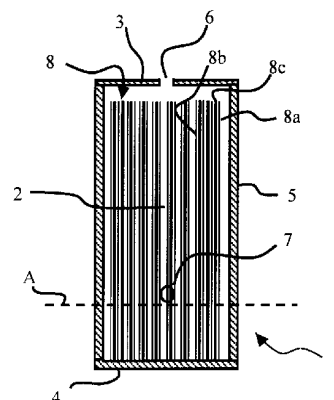
⑦② Inventeur(s) : GIROUD NELLY, JOST PIERRE et
ROUAULT HELENE.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMI-
QUE Etablissement public à caractère industriel et com-
mercial, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablissement public à carac-
tère scientifique et technologique.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HECKE.

⑤④ ACCUMULATEUR A ELECTROLYTE LIQUIDE ET PROCEDE DE REMPLISSAGE.

⑤⑦ L'accumulateur à électrolyte liquide comporte un boî-
tier constitué par une face supérieure (3), une face inférieu-
re (4) et une paroi latérale (5) délimitant une cavité (2). La
face supérieure (3) comporte un orifice d'injection d'électro-
lyte (6). Le boîtier comporte également un orifice latéral (7)
formé dans une zone inférieure de la paroi latérale (5) et dé-
finissant une zone réservoir (9) pour une solution d'électro-
lyte liquide. La zone réservoir (9) est délimitée par la face
inférieure (4), la paroi latérale (5) et un plan A parallèle à la
face inférieure (4) et passant par le bord inférieur de l'orifice
latéral (7).



Accumulateur à électrolyte liquide et procédé de remplissage

Domaine technique de l'invention

5

L'invention concerne un accumulateur à électrolyte liquide comportant un boîtier constitué par une face supérieure, une face inférieure et une paroi latérale délimitant une cavité, la face supérieure comportant un orifice d'injection d'électrolyte.

10

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de remplissage d'un tel accumulateur à électrolyte liquide.

15

État de la technique

20

Les accumulateurs sont en général constitués d'une électrode positive, d'une électrode négative et d'une solution d'électrolyte. Afin d'augmenter leur performance, les électrodes sont généralement assemblées sous forme d'un corps d'électrodes constitué d'un empilement d'électrodes positives et négatives, un séparateur étant intercalé entre chaque électrode positive et négative. Ce corps est disposé à l'intérieur d'un accumulateur et imprégné d'une solution d'électrolyte nécessaire à la réaction électrochimique. Une mauvaise imprégnation des constituants, c'est-à-dire une imprégnation qui n'est pas réalisée sur la totalité des surfaces des électrodes et des séparateurs, ou de façon non homogène, peut entraîner une diminution importante des performances de l'accumulateur allant jusqu'à 50 % de leur capacité.

25

30

Dans le cas d'un accumulateur lithium-ion, la solution d'électrolyte utilisée est une solution liquide, obtenue en dissolvant un sel de lithium (Li) formant des

ions Li dans un mélange de solvant organique. Or, les solvants organiques sont très volatils et inflammables, ce qui augmente les risques de fuite des accumulateurs. Récemment, de nouveaux électrolytes à base de liquide ionique ont été développés pour diminuer les risques de feu et d'explosion.

5 Néanmoins, ces solutions d'électrolytes ioniques présentent une viscosité plus importante. L'imprégnation des électrodes positives et négatives est alors plus difficile du fait de la faible mouillabilité du solvant ionique.

10 De façon conventionnelle, les accumulateurs lithium-ion à remplir sont disposés dans une chambre de dépression. Le boîtier est alors rempli par injection de la solution d'électrolyte liquide au travers d'un orifice situé sur le couvercle du boîtier de l'accumulateur.

15 D'autres procédés de remplissage ont également été développés pour améliorer les performances des accumulateurs. Plus particulièrement, le document EP-A-0994519 décrit un procédé de remplissage d'une structure de batterie secondaire au lithium avec une solution d'électrolyte non-aqueuse. Le corps d'électrodes est formé par enroulement autour d'un noyau central, d'électrodes positives et d'électrodes négatives, isolées par un

20 séparateur. Le procédé comporte l'injection d'une quantité prédéterminée d'une solution d'électrolyte organique à l'intérieur du boîtier par l'intermédiaire d'un trou, traversant le noyau central, afin d'immerger le corps d'électrodes. Puis, la solution d'électrolyte en excès est extraite. La solution d'électrolyte est injectée et extraite au moyen d'une aiguille, l'opération étant réalisée à

25 pression atmosphérique. Dans le cas d'une batterie de grande dimension, ce procédé nécessite des quantités importantes de solution d'électrolyte. De plus, dans le cas de solution d'électrolyte ionique avec une faible mouillabilité, la mise en contact de la solution d'électrolyte avec les couches d'électrodes n'est pas suffisante pour imprégner celles-ci.

De même, le document EP-A-0771040 divulgue un procédé de remplissage d'une batterie secondaire au lithium avec une solution d'électrolyte non-aqueuse. La batterie est reliée à un réservoir externe contenant la solution d'électrolyte non-aqueuse et à une pompe à vide. Le procédé comporte la

5 mise sous vide de l'intérieur du boîtier et, en raison de la différence de pression entre le réservoir et le boîtier de la batterie, la migration de la solution dans le boîtier. Cette opération est réalisée à plusieurs reprises pour remplir le boîtier. Ces opérations successives augmentent le risque de fuites de la solution lors de son transfert du réservoir vers l'intérieur du boîtier et

10 également lors de la mise sous vide de l'intérieur du boîtier de la batterie, plus particulièrement, pour des solutions d'électrolyte organique très volatiles et inflammables. Ce procédé de remplissage surconsomme également la solution d'électrolyte.

15

Objet de l'invention

L'invention a pour but de proposer un accumulateur à électrolyte liquide ainsi qu'un procédé de remplissage d'un tel accumulateur avec une solution

20 d'électrolyte liquide remédiant aux inconvénients de l'art antérieur.

En particulier, l'invention a pour but de proposer un accumulateur à électrolyte liquide et son procédé de remplissage, adaptés aux accumulateurs de grande dimension et à tout type de solution d'électrolyte

25 liquide, notamment aux solutions ioniques. L'invention a également pour but un procédé simple, facile à mettre en œuvre, peu coûteux, présentant peu de risques de fuite et améliorant les performances énergétiques massique et volumique des accumulateurs.

30 Selon l'invention, ce but est atteint par le fait qu'un orifice latéral est formé dans une zone inférieure de la paroi latérale du boîtier.

Avantageusement, l'accumulateur est un accumulateur lithium-ion.

5 L'invention concerne également un procédé de remplissage de l'accumulateur à électrolyte liquide comportant successivement :

- la fermeture, par un opercule, de l'orifice d'injection d'électrolyte,
- l'actionnement d'une pompe à vide reliée à l'orifice latéral jusqu'à ce que la pression à l'intérieur de la cavité atteigne une valeur prédéterminée inférieure à la pression atmosphérique,
- 10 - la fermeture de l'orifice latéral,
- une première injection d'une première quantité prédéterminée de solution d'électrolyte liquide à travers l'opercule,
- après une durée prédéterminée, la connexion de l'orifice latéral à la pression atmosphérique,
- 15 - une seconde injection d'une seconde quantité de solution d'électrolyte liquide à travers l'opercule, pour remplir au moins partiellement d'électrolyte liquide, une zone réservoir du boîtier située au-dessous de l'orifice latéral et,
- l'obturation définitive de l'orifice d'injection d'électrolyte et de l'orifice latéral.

20 Avantageusement, le procédé de remplissage est utilisé pour des accumulateurs lithium-ion.

Description sommaire des dessins

25

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

30

- La figure 1 représente une vue en perspective d'un accumulateur à électrolyte liquide.
- La figure 2 représente, schématiquement et en coupe transversale, un accumulateur à électrolyte liquide.
- 5 - Les figures 3 à 5 représentent, en vue de dessus, un mode de réalisation particulier d'un dispositif de remplissage d'un accumulateur selon les figures 1 et 2, dans des étapes successives d'un procédé de remplissage selon l'invention.
- Les figures 6 et 10 représentent, schématiquement et en coupe
10 transversale selon l'axe BB, les étapes suivantes du procédé de remplissage.

Description des modes de réalisation particuliers de l'invention

15

Selon un mode de réalisation particulier, un accumulateur lithium-ion à électrolyte liquide, illustré à titre d'exemple aux figures 1 et 2, comporte un boîtier 1 constitué par une face supérieure 3, une face inférieure 4 et une paroi latérale 5 délimitant une cavité 2. Le boîtier 1 est, avantageusement,
20 un boîtier de grande taille, ayant un volume de la cavité 2 supérieur à 100 cm³. Le boîtier 1 comporte deux orifices, un orifice d'injection d'électrolyte 6 dans la face supérieure 3 (en haut des figures 1 et 2) et un orifice latéral 7 formé dans une zone inférieure de la paroi latérale 5 (en bas des figures 1 et 2). Par zone inférieure, on entend la partie de l'accumulateur située sous la
25 ligne médiane partageant par moitié la partie haute du boîtier 1 de la partie basse du boîtier 1.

Comme illustré à la figure 2, la cavité 2 contient un corps d'électrodes 8 qui peut être, par exemple, constitué d'un enroulement d'électrodes
30 alternativement positives et négatives, 8a et 8b, isolées les unes des autres par un séparateur 8c. Le corps d'électrodes 8 est disposé à proximité de la

paroi latérale 5 et repose en partie basse sur la face inférieure 4. L'électrode positive 8a est, de préférence, à base d'oxyde de métal de transition lithié, supporté par un feuillard d'aluminium (non représenté) et l'électrode négative 8b est à base de matériau carboné, supporté par un feuillard de cuivre (non représenté). Par exemple, les couples d'électrodes positive et négative, 8a et 8b, utilisés peuvent être LiNiCoAlO_2 / LiC_6 , LiFePO_4 / LiC_6 , ou LiFePO_4 / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Le séparateur 8c peut être un film microporeux en polyéthylène ou en polypropylène. Lors du fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion, les réactions électrochimiques responsables de la charge et de la décharge de l'accumulateur, se déroulent au niveau des électrodes uniquement en présence d'une solution d'électrolyte liquide. La solution d'électrolyte liquide est le siège d'échanges ioniques et véhicule ces ions à travers le séparateur 8c. La performance de l'accumulateur, plus particulièrement, la densité d'énergie massique et volumique, dépendra donc en partie de la qualité de l'imprégnation du corps d'électrodes 8. En effet, une imprégnation partielle a pour conséquence de limiter les performances en puissance des accumulateurs lithium-ion. La solution d'électrolyte liquide est obtenue en dissolvant un électrolyte formant des ions lithium, généralement un sel de lithium, soit dans un solvant organique soit dans un liquide ionique. Par rapport aux solvants organiques, les liquides ioniques qui sont des sels organiques présentent l'avantage d'être non-inflammables, non volatiles et très stables. Les solutés ioniques utilisés sont, par exemple, des sels de complexe de fluorure de lithium tels que le lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) ou du lithium bis(trifluorométhane sulfone)imide (LiTFSI), en solution dans un liquide ionique composé d'un cation imidazonium, pipéridinium ou pyrrolidinium. A titre d'exemple, on peut utiliser :

- comme cation imidazolium, le 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate,
- ou le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure,

- comme cation pipéridinium, le N,N-propyl-méthyl pipéridinium bis(trifluorométhane sulfonyl)imidure (PP₁₃TFSI) et,
- comme cation pyrrolidinium, le N,N-propyl-méthyl pyrrolidinium bis(trifluorométhane sulfonyl)imidure.

5

Le boîtier 1 comporte, en partie basse du boîtier (en bas des figures 1 et 2), une zone réservoir 9, destinée à recevoir une quantité déterminée de solution d'électrolyte liquide. Cette zone réservoir 9 est délimitée par la face inférieure 4, la paroi latérale 5 et un plan A parallèle à la face inférieure 4 et passant par le bord inférieur de l'orifice latéral 7. Cette zone réservoir 9 est dimensionnée pour pouvoir contenir entre 5% et 25% du volume total du boîtier 1, de préférence 10%. L'orifice latéral 7 est disposé de façon à ajuster la taille de la zone réservoir 9 en fonction des dimensions externes du boîtier 1.

15

Cet accumulateur à électrolyte liquide est, de préférence, rempli d'une solution d'électrolyte liquide selon un procédé de remplissage décrit ci-dessous, avantageusement, au moyen d'un dispositif représenté aux figures 3 à 10. Selon un mode de réalisation particulier, le dispositif comprend une partie fixe 11 et une partie mobile 12, coulissant le long de deux glissières 13, d'une position ouverte (figure 3) à une position fermée (figure 4). En position ouverte, comme représenté à la figure 3, le boîtier 1 est disposé dans un premier logement 14, ayant une forme complémentaire à au moins une partie du boîtier 1. La partie mobile 12 est engagée dans les deux glissières 13 par deux canons de guidage 15 et coulisse jusqu'à la position fermée (figure 4). Un second logement 16, situé sur la partie mobile 12, a une forme complémentaire à au moins une partie du boîtier 1, de sorte qu'une fois la partie mobile 12 en butée contre la partie fixe 11, le boîtier 1 soit maintenu en place.

30

La partie supérieure du boîtier 1 (en haut sur la figure 6) dépasse alors des deux parties fixe et mobile, 11 et 12, jointes. Comme représenté à la figure 6, un capot 17, ayant une forme complémentaire à cette partie supérieure, peut alors être disposé sur la partie supérieure du boîtier 1, de façon à recouvrir la face supérieure 3. Les parties fixe et mobile, 11 et 12, et le capot 17 constituent, en position fermée, un logement de forme complémentaire du boîtier 1 et le maintiennent fixement. Le capot 17 comporte un orifice central bouché par un opercule 18.

Dans une variante non représentée, les parties fixe et mobile, 11 et 12, peuvent former avec le capot 17, un ensemble monobloc venant s'adapter sur le boîtier 1.

Comme représenté aux figures 5 et 6, l'orifice d'injection d'électrolyte 6 est positionné en haut du dispositif (en haut de la figure 6), vis à vis de l'opercule 18. L'opercule 18 est étanche à l'air et réalisé, de préférence, en matériau déformable, par exemple en silicone. Un premier joint d'étanchéité 19 est disposé entre le capot 17 et la face supérieure 3. L'opercule 18 associé au premier joint d'étanchéité 19 permet de fermer l'orifice d'injection d'électrolyte 6 de façon étanche. Une aiguille 27 peut, cependant, pénétrer dans la cavité 2 du boîtier 1 à travers l'opercule 18 et l'orifice d'injection d'électrolyte 6 (figure 7).

L'orifice latéral 7 est disposé dans l'axe d'un trou traversant 20 de la partie mobile 12, débouchant d'un côté dans le second logement 16 et de l'autre côté à l'extérieur du dispositif (figure 4).

L'orifice d'injection d'électrolyte 6 et l'orifice latéral 7 sont de petites dimensions, avantageusement circulaires, de diamètre inférieur ou égal à 2 mm afin de réduire les risques de fuite lors des différentes opérations de remplissage et également après remplissage, une fois obturés et scellés.

Un réservoir 21 est relié de manière étanche, par un premier conduit 22a, au trou traversant 20 et, par un second conduit 22b, à une pompe à vide 23. Les premier et second conduits, 22a et 22b, sont munis respectivement d'une valve 24 à deux voies et d'une valve 25 à trois voies, permettant de créer ou de rompre le vide. La valve 24 sert également à actionner l'ouverture et la fermeture du passage de la solution d'électrolyte liquide vers le réservoir 21. Le réservoir 21 permet de piéger la solution d'électrolyte liquide par tout procédé connu, par exemple, par refroidissement. La valve 25 peut également être reliée à une arrivée de gaz inerte, par exemple de l'azote ou de l'argon, pour purger la cavité 2. Un second joint d'étanchéité 26 est disposé entre la paroi latérale 5 du boîtier 1 et la paroi interne du second logement 16, autour de l'orifice latéral 7 (figure 6).

Ainsi, comme représenté à la figure 7, lorsque la valve 24 du premier conduit 22a est fermée, L'orifice latéral 7 est fermé de façon étanche. Les premier et second joints d'étanchéité, 19 et 26, sont avantageusement des joints résistants à la solution d'électrolyte liquide, par exemple, en caoutchouc de type joint "Viton".

Selon une variante, les parties fixe et mobile, 11 et 12, ainsi que le capot 17 peuvent être commandées automatiquement par des moyens automatiques, non illustrés, et gérées par un système logique. Les valves 24 et 25 peuvent être des valves électro-mécaniques actionnées par un régulateur logique programmable.

Comme illustré à la figure 6, le boîtier 1 est maintenu dans son logement par les parties fixe et mobile, 11 et 12, et le capot 17. L'orifice d'injection d'électrolyte 6 est alors fermé par l'opercule 18. La pompe à vide 23 est ensuite actionnée tandis que la valve 24 est ouverte et la valve 25 est mise dans une première position d'ouverture, dans laquelle le réservoir 21 est

connecté à la pompe à vide 23. Il se crée ainsi une dépression dans la cavité 2 du boîtier 1. La pompe à vide 23 est arrêtée lorsque la pression atteint une valeur prédéterminée, inférieure à la pression atmosphérique. Cette pression est, avantageusement, comprise entre 100 et 300 mBar, de préférence égale à 200 mBar. Cette pression est définie en fonction de la tension de vapeur de la solution d'électrolyte.

Comme représenté à la figure 7, les valves 24 et 25 sont ensuite fermées. L'orifice latéral 7 est alors fermé de façon étanche. Une première quantité prédéterminée de solution d'électrolyte liquide est alors injectée à travers l'opercule 18, par l'orifice d'injection d'électrolyte 6, de préférence, à l'aide d'une aiguille 27. L'utilisation d'une aiguille 27 est avantageuse car elle permet un prélèvement aisé de la quantité exacte de liquide à injecter. L'aiguille 27 perce l'opercule 18, tout en maintenant la pression à l'intérieur de la cavité 2, inférieure à la pression atmosphérique. Sous l'effet de la dépression, la solution d'électrolyte liquide se vaporise et pénètre efficacement le corps d'électrodes 8. La vaporisation favorise la pénétration de l'électrolyte liquide ionique dans les pores des électrodes, 8a et 8b, et des séparateurs 8c. L'imprégnation s'effectue alors de façon homogène dans les couches d'électrodes externes mais également dans les couches internes du corps d'électrodes 8. La vaporisation de l'électrolyte liquide rétablit la pression atmosphérique dans la cavité 2. La quantité de solution d'électrolyte liquide injectée est fonction du volume du boîtier 1. La quasi-totalité du liquide injecté est, avantageusement, vaporisée. La dépression favorise l'imprégnation en améliorant la vaporisation pour un électrolyte liquide à base de solvant ou la diffusion pour un électrolyte liquide ionique.

Après une durée prédéterminée, comprise par exemple entre 2min et 30min, nécessaire à l'imprégnation des couches d'électrodes, 8a et 8b, et des séparateurs 8c, le réservoir 21 est mis sous pression atmosphérique par commutation de la valve 25. Le réservoir 21 est ensuite mis en

communication avec la cavité 2 par ouverture de la valve 24 (figure 8). L'orifice latéral 7 est alors connecté à la pression atmosphérique mettant alors la cavité 2 à pression atmosphérique.

5 Une seconde quantité de solution d'électrolyte liquide est injectée par l'orifice d'injection d'électrolyte 6, à travers l'opercule 18 de façon identique à la première injection. La solution d'électrolyte liquide s'écoule alors jusqu'à la zone réservoir 9 située au-dessous de l'orifice latéral 7, qui se remplit progressivement. Le volume délimité par la zone réservoir 9 correspond au

10 volume maximum nécessaire à l'imprégnation du corps d'électrodes 8. La partie inférieure du corps d'électrodes 8 (en bas de la figure 9) trempe dans la solution d'électrolyte liquide 10. La solution d'électrolyte 10 migre alors dans le corps d'électrodes 8 par capillarité et continue l'imprégnation. La première imprégnation de la solution d'électrolyte vaporisée, favorise la

15 diminution des interactions entre la solution électrolyte liquide 10 et les parois des électrodes, 8a et 8b, et des séparateurs 8c. La migration de la solution d'électrolyte 10 s'effectue alors plus facilement à l'intérieur du corps d'électrodes 8. Cet effet est particulièrement marqué pour les solutions d'électrolyte liquide ionique, visqueuses et peu mouillables.

20 Ce procédé est particulièrement avantageux pour les solutions d'électrolyte liquide ayant une viscosité supérieure à 100 centipoise (cP) soit 0,1 Pa.s ou pour des solutions d'électrolyte liquide présentant un angle de contact avec le corps d'électrodes 8 compris entre 35° et 70°.

25 A titre d'exemple, pour le remplissage d'un accumulateur lithium-ion à couple électrochimique graphite/phosphate, avec une solution d'électrolyte liquide ionique PP₁₃TFSI, comportant du LiTFSI à une concentration de 1,6 mol.l⁻¹ avec 5% en volume de vinyl éthylène carbonate et un boîtier de 100 cm³ :

30 30 cm³ d'une première quantité de solution d'électrolyte liquide ionique est injectée. Après 15min, une seconde quantité de solution d'électrolyte liquide

ionique de 10 cm³ est injectée à pression atmosphérique. Selon ce procédé de remplissage, le boîtier 1 d'accumulateur est rempli en environ 15min.

5 Avantageusement, la première quantité de solution d'électrolyte liquide correspond à une valeur comprise entre 45% et 95%, de préférence 75%, de la quantité totale de solution d'électrolyte liquide 10 injectée.

10 Selon une variante (figure 10), les première et seconde injections de solution d'électrolyte liquide 10 remplissent partiellement la zone réservoir 9.

15 Selon une autre variante, lors de la première injection, la quantité de solution d'électrolyte liquide injectée n'est vaporisée que partiellement. Le liquide non vaporisé est alors collecté dans la zone réservoir 9 et la remplit partiellement. La seconde injection de solution d'électrolyte complète alors la zone réservoir 9.

20 Lorsque le volume de la seconde quantité de solution d'électrolyte liquide est supérieur au volume de la zone réservoir 9, l'excès de solution d'électrolyte liquide injectée est évacuée par l'orifice latéral 7 (à droite sur la figure 9) vers le réservoir 21.

25 Après un temps prédéterminé nécessaire à la migration de la solution au sein du corps d'électrodes 8, l'excès de solution d'électrolyte liquide peut, avantageusement, être éliminé en mettant, de nouveau, la cavité 2 sous vide par commutation des valves 24 et 25 (figure 10).

30 La qualité de l'imprégnation favorise l'échange ionique même dans les couches internes de l'empilement d'électrodes, 8a et 8b, et a pour effet une stabilité des performances de l'accumulateur.

L'orifice d'injection d'électrolyte 6 et l'orifice latéral 7 sont ensuite obturés de façon étanche et définitive, selon tout procédé connu.

5 En variante, le procédé de remplissage peut comporter plus de deux injections successives de solution d'électrolyte liquide.

10 Selon une autre variante, dans le cas de solution d'électrolyte liquide ionique, très visqueuse, la création de la dépression dans le boîtier 1 et la première injection de solution d'électrolyte liquide peuvent être effectuées simultanément. Ainsi, grâce à la dépression, la migration de la solution d'électrolyte liquide est alors favorisée.

15 Le procédé de remplissage décrit précédemment permet d'imprégner les accumulateurs, de préférence de grande taille, selon un procédé simple, peu coûteux et rapide. En effet, pour la mise en œuvre du procédé, il n'est pas nécessaire d'utiliser un dispositif comportant une chambre de dépression puisque seule la cavité 2 de l'accumulateur est mise sous vide. La quantité de solution d'électrolyte liquide injectée peut être prédéfinie afin d'être limitée uniquement au volume nécessaire. Les volumes de solution d'électrolyte et
20 de gaz inerte nécessaire au remplissage des boîtiers d'accumulateur sont, par conséquent, beaucoup moins importants que dans des procédés conventionnels. Le coût et le temps de remplissage sont réduits.

25 L'accumulateur à électrolyte liquide et le procédé de la présente invention conviennent particulièrement aux accumulateurs lithium-ion utilisant des solutions d'électrolyte liquide ionique non volatiles et non inflammables. Ils permettent de minimiser les risques de fuite et d'obtenir des accumulateurs fiables, sécurisés tout en maintenant des performances élevées.

Revendications

1. Accumulateur à électrolyte liquide comportant un boîtier (1) constitué par
 5 une face supérieure (3), une face inférieure (4) et une paroi latérale (5) délimitant une cavité (2), la face supérieure (3) comportant un orifice d'injection d'électrolyte (6), accumulateur caractérisé en ce qu'un orifice latéral (7) est formé dans une zone inférieure de la paroi latérale (5).
- 10 2. Procédé de remplissage d'un accumulateur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte successivement :

 - la fermeture, par un opercule (18), de l'orifice d'injection d'électrolyte (6),
 - l'actionnement d'une pompe à vide (23) reliée à l'orifice latéral (7) jusqu'à ce que la pression à l'intérieur de la cavité (2) atteigne une valeur
 15 prédéterminée, inférieure à la pression atmosphérique,
 - la fermeture de l'orifice latéral (7),
 - une première injection d'une première quantité prédéterminée de solution d'électrolyte liquide à travers l'opercule (18),
 - après une durée prédéterminée, la connexion de l'orifice latéral (7) à la
 20 pression atmosphérique,
 - une seconde injection d'une seconde quantité de solution d'électrolyte liquide à travers l'opercule (18), pour remplir au moins partiellement d'électrolyte liquide, une zone réservoir (9) du boîtier (1) située au-dessous de l'orifice latéral (7) et,
 - 25 - l'obturation définitive de l'orifice d'injection d'électrolyte (6) et de l'orifice latéral (7).
3. Procédé de remplissage selon la revendication 2, caractérisé en ce que la solution d'électrolyte liquide a une viscosité supérieure à 0,1 Pa.s.

4. Procédé de remplissage selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que la solution d'électrolyte liquide 10 présente un angle de contact avec le corps d'électrodes 8 compris entre 35° et 70°.
- 5 5. Procédé de remplissage selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que ladite pression est comprise entre 100 et 300 mBar.
6. Procédé de remplissage selon la revendication 5, caractérisé en ce que la pression est égale à 200 mBar.
- 10 7. Procédé de remplissage selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que, les première et seconde injections sont réalisées à l'aide d'une aiguille (27) à travers l'opercule (18) en matériau déformable.

1/5

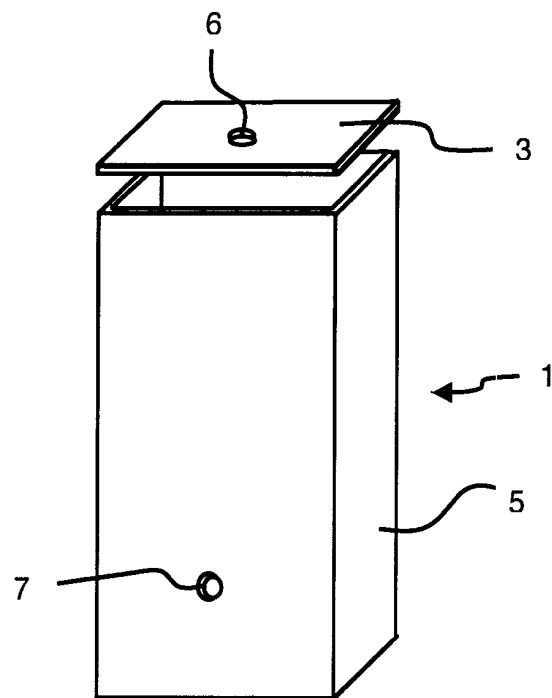


Figure 1

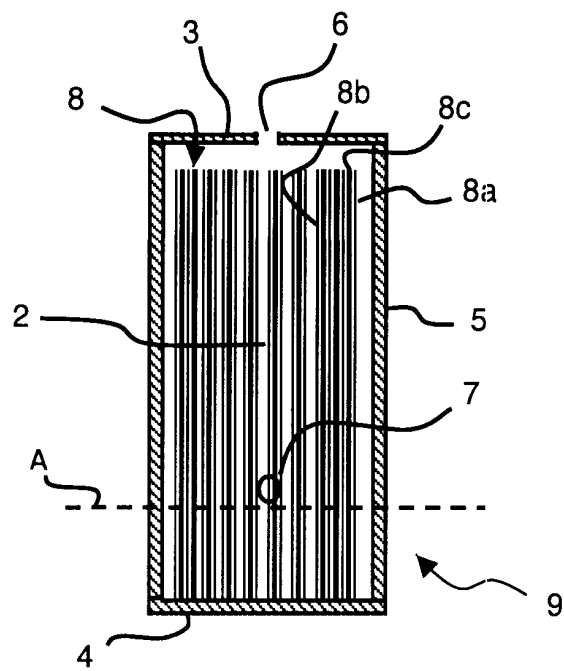


Figure 2

2/5

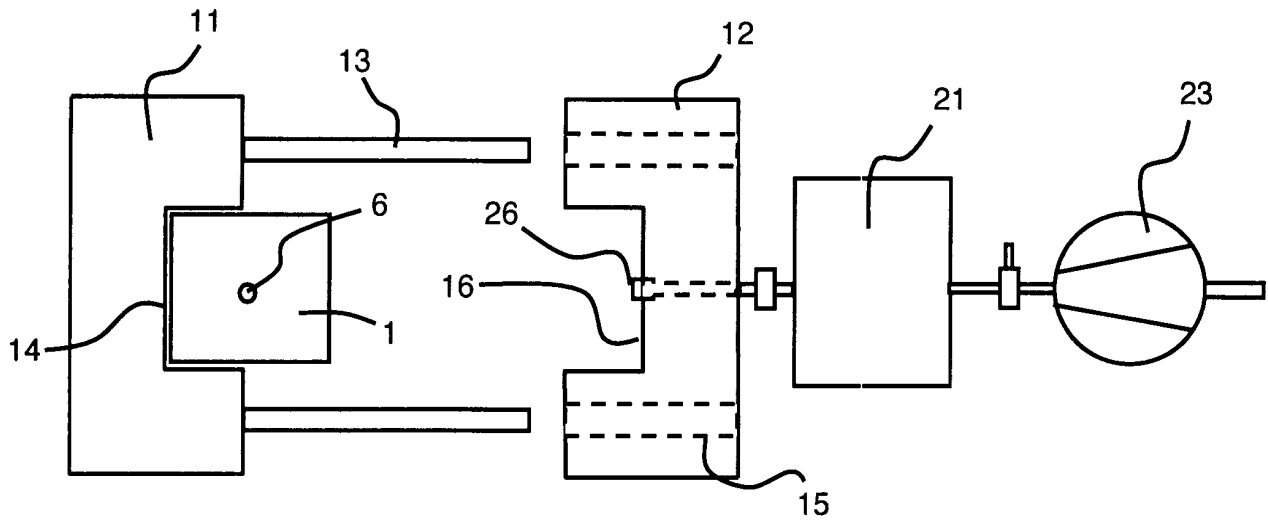


Figure 3

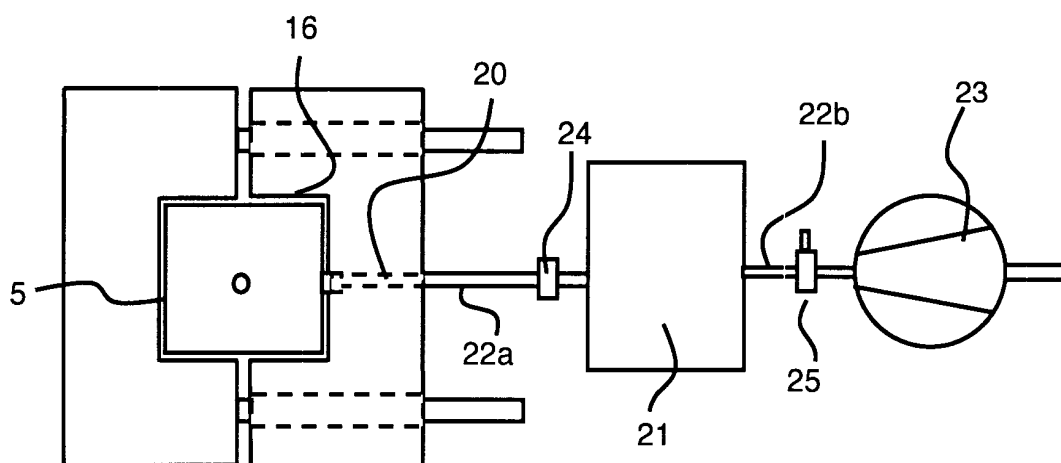


Figure 4

3/5

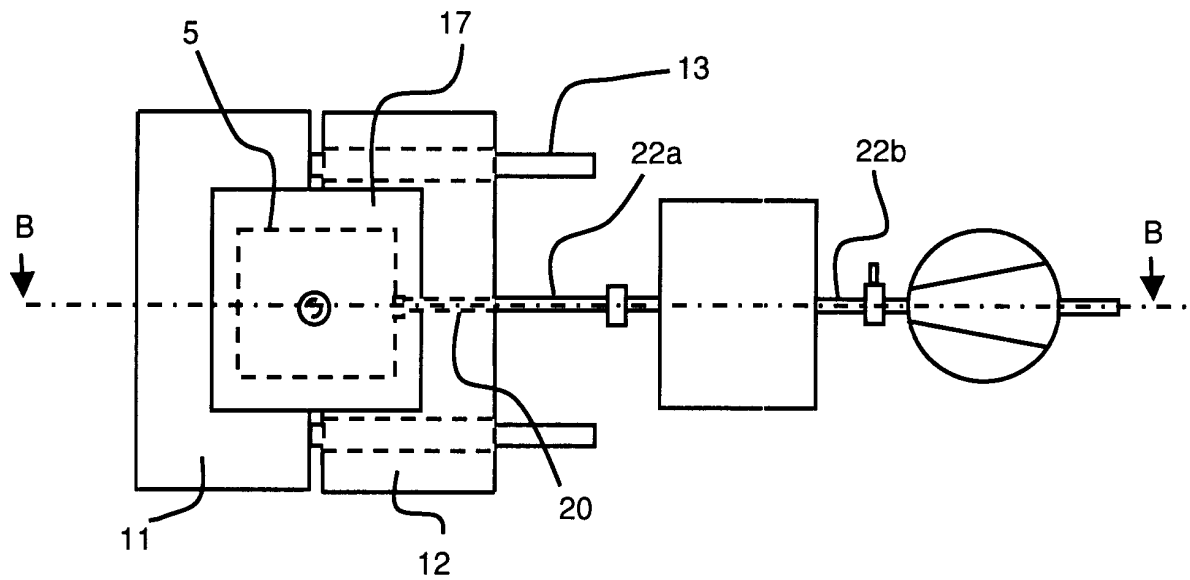


Figure 5

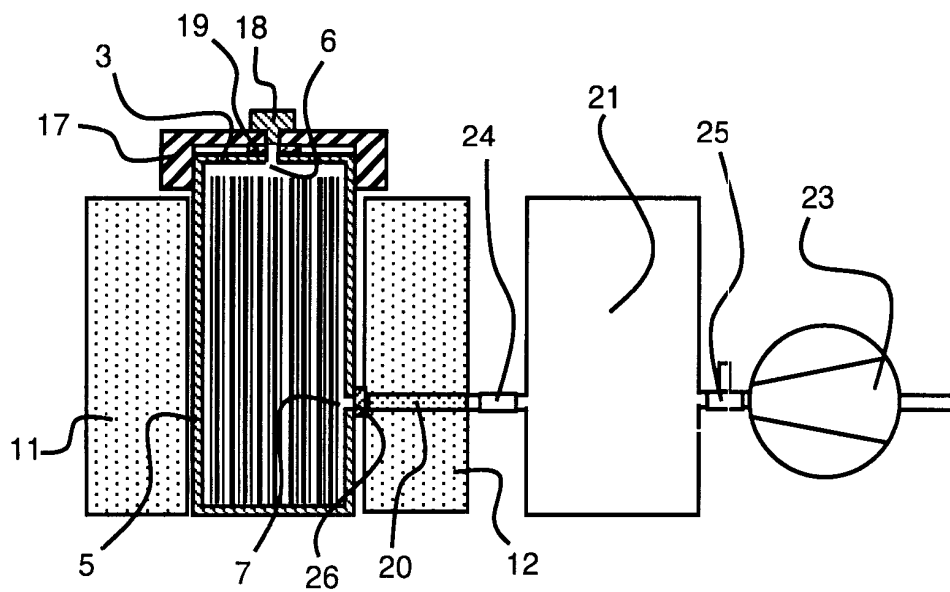


Figure 6

4/5

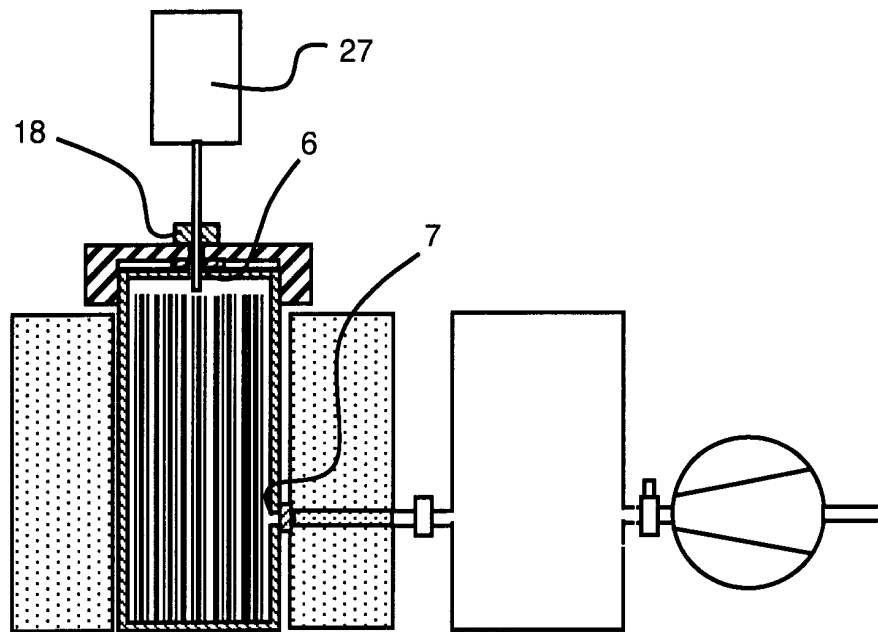


Figure 7

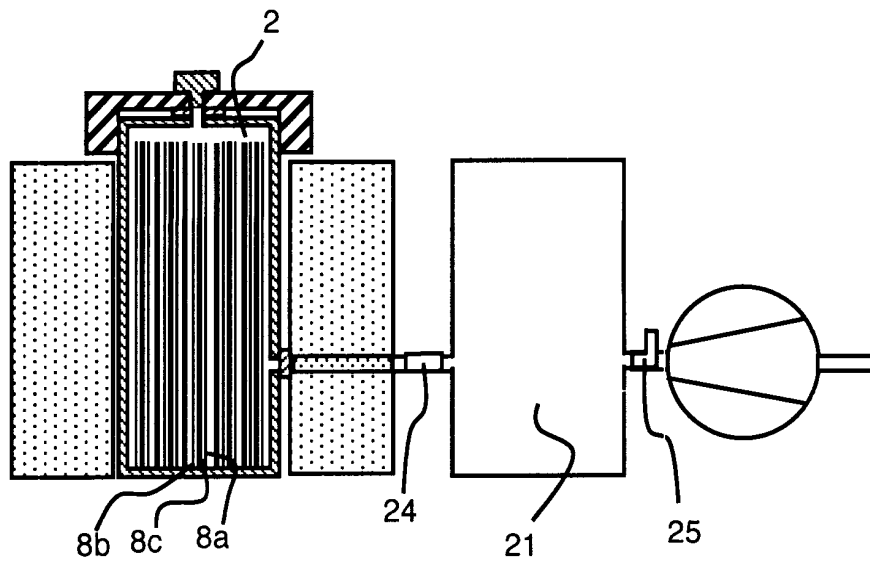


Figure 8

5/5

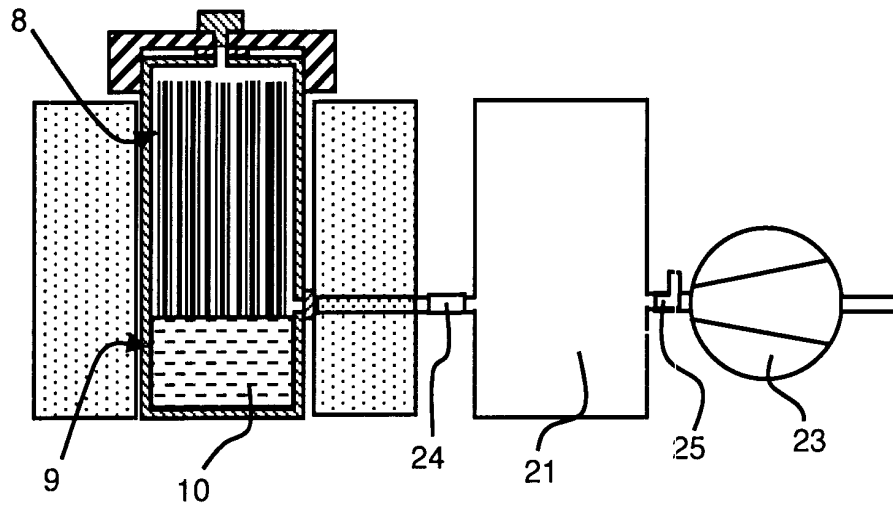


Figure 9

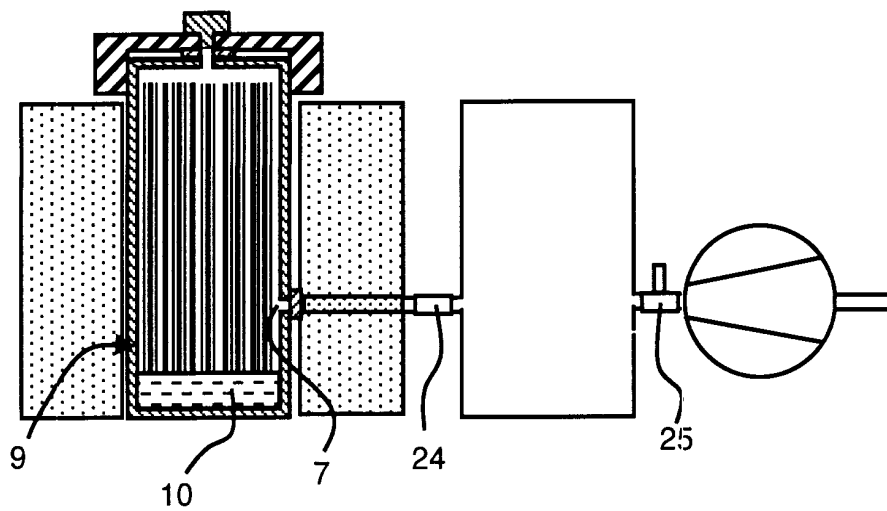


Figure 10



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 712575
FR 0805380

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	GB 200 731 A (GEORGE ALBERT PENROSE) 19 juillet 1923 (1923-07-19) * le document en entier *	1	H01M2/36 H01M2/02 H01M10/38
X	US 1 823 448 A (HEBBELER GEORGE W) 15 septembre 1931 (1931-09-15) * le document en entier *	1	
A	US 6 588 460 B1 (WIPPERFURTH WALTER [DE] ET AL) 8 juillet 2003 (2003-07-08) * colonne 1, ligne 6-16 * * colonne 2, ligne 31-38 * * colonne 3, ligne 40-61 * * colonne 4, ligne 5-13,27-68 * * figure 2 *	1	
D,A	EP 0 994 519 A (NGK INSULATORS LTD [JP]) 19 avril 2000 (2000-04-19) * alinéas [0001], [0058] - [0063], [0068] - [0073] * * figure 1 *	2-7	
A	US 4 695 519 A (RAO T V [US] ET AL) 22 septembre 1987 (1987-09-22) * colonne 1, ligne 10-17 * * colonne 3, ligne 7-41 * * colonne 4, ligne 12-52 * * figures 2-4 *	2-7	
A	JP 60 246557 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 6 décembre 1985 (1985-12-06) * abrégé *	1-7	H01M
A	US 4 061 163 A (DECKER JOHN J ET AL) 6 décembre 1977 (1977-12-06) * colonne 2, ligne 42 - colonne 3, ligne 43 * * figure 3 *	1-7	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 janvier 2009		Langouët, Sylvain	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0805380 FA 712575**

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 **23-01-2009**

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
GB 200731	A	19-07-1923	AUCUN	
US 1823448	A	15-09-1931	AUCUN	
US 6588460	B1	08-07-2003	AT 300789 T	15-08-2005
			DE 29915950 U1	30-12-1999
			WO 0120694 A1	22-03-2001
			EP 1142042 A1	10-10-2001
			ES 2246887 T3	01-03-2006
			JP 2003509828 T	11-03-2003
EP 0994519	A	19-04-2000	CA 2285764 A1	13-04-2000
			US 6387561 B1	14-05-2002
US 4695519	A	22-09-1987	AUCUN	
JP 60246557	A	06-12-1985	JP 1866661 C	26-08-1994
			JP 5078139 B	28-10-1993
US 4061163	A	06-12-1977	DE 2729034 A1	12-01-1978
			JP 53005735 A	19-01-1978