(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
05 mai 2022 (05.05.2022)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/090575 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B32B 27/28 (2006.01) *H01M 50/522* (2021.01)
B32B 27/32 (2006.01) *H01M 50/524* (2021.01)
H01M 10/60 (2014.01) *H01M 50/526* (2021.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2021/080412

(22) Date de dépôt international :
02 novembre 2021 (02.11.2021)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2011196 02 novembre 2020 (02.11.2020) FR

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR] ; 25 rue Leblanc, Bâtiment " Le Ponant D ", 75015 PARIS (FR).

(72) Inventeurs : VINCENT, Rémi ; 17 avenue des Martyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR). HUBERT, Maxime ; 17 avenue des Martyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR).

(74) Mandataire : CABINET NONY ; 11 rue Saint-Georges, 75009 PARIS (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(54) Title: MULTILAYER FILM COMPRISING A LAYER OF AN AQUEOUS GEL FOR COOLING AT LEAST ONE ACCUMULATOR WITHIN A BATTERY MODULE, AND ASSOCIATED MODULE

(54) Titre : FILM MULTICOUCHE COMPRENANT UNE COUCHE DE GEL AQUEUX POUR LE REFROIDISSEMENT D'AU MOINS UN ACCUMULATEUR AU SEIN D'UN MODULE DE BATTERIE, ET MODULE ASSOCIE

[Fig 7]

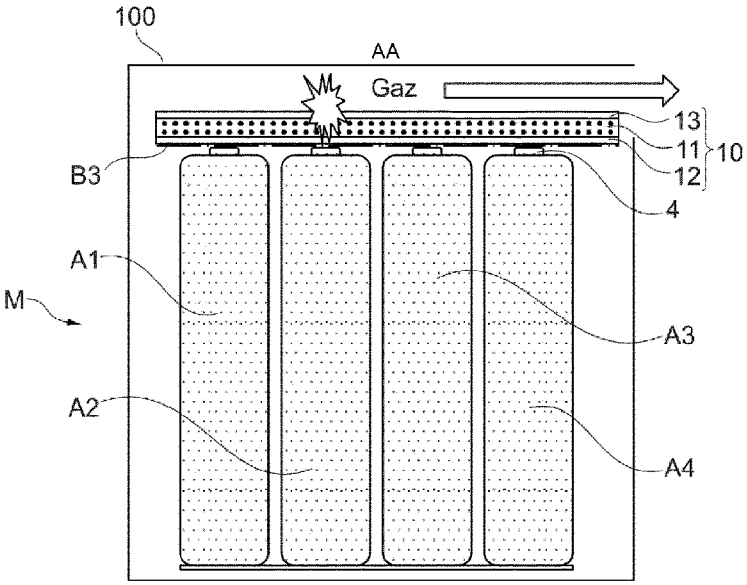

Fig. 7

(57) Abstract: The invention relates to a multilayer film (10), to be applied preferably against a busbar of a battery module (M), comprising at least one plastic encapsulation layer and one aqueous gel layer, to be placed opposite at least one portion of the busbar, which portion is at least partially encapsulated by the encapsulation layer.

(57) Abrégé : L'invention concerne un film multicouches (10), à appliquer de préférence contre un busbar d'un module (M) de batterie, comprenant au moins une couche d'encapsulation en matière plastique et une couche de gel aqueux, à mettre en vis-à-vis d'au moins une partie du busbar, encapsulée au moins partiellement par la couche d'encapsulation.

WO 2022/090575 A1

[Suite sur la page suivante]

SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.*

Description

Titre :

FILM MULTICOUCHE COMPRENANT UNE COUCHE DE GEL AQUEUX POUR LE REFROIDISSEMENT D'AU MOINS UN ACCUMULATEUR AU SEIN D'UN MODULE DE BATTERIE, ET MODULE ASSOCIE

Domaine technique

La présente invention concerne le domaine des accumulateurs électrochimiques, et plus particulièrement à des accumulateurs métal-ion.

Plus particulièrement, l'invention a trait à un film multicouches à appliquer contre un busbar dans un module de batterie.

On rappelle ici qu'un busbar est une bande (clinquant) ou barre en matériau électriquement conducteur, éventuellement feuilletée avec un ou des matériaux électriquement isolants, qui est fixée, de préférence vissée ou soudée, à une borne de sortie d'au moins un accumulateur électrochimique pour assurer la connexion électrique avec un autre accumulateur électrochimique d'un pack-batterie ou un autre élément d'entrée/sortie électrique.

L'invention vise principalement à optimiser le refroidissement des accumulateurs d'un pack-batterie tel que l'énergie d'un emballement thermique d'un accumulateur donné au sein du pack ne puisse se propager aux autres accumulateurs.

Bien que décrite en référence à un accumulateur Lithium-ion, l'invention s'applique à tout accumulateur électrochimique métal-ion, c'est-à-dire également les accumulateurs sodium-ion, Magnésium-ion, Aluminium-ion…ou de manière plus générale à tout accumulateur électrochimique.

Un pack-batterie selon l'invention peut être embarqué ou stationnaire. Par exemple, les domaines des transports électriques et hybrides et les systèmes de stockage connectés au réseau peuvent être envisagés dans le cadre de l'invention.

Technique antérieure

Telle qu'illustrée schématiquement en figures 1 et 2, une batterie ou accumulateur lithium-ion comporte usuellement au moins une cellule électrochimique constituée d'un constituant d'électrolyte 1 entre une électrode positive ou cathode 2 et une électrode négative ou anode 3, un collecteur de courant 4 connecté à la cathode 2, un collecteur de courant 5 connecté à 1' anode 3 et enfin, un emballage 6 agencé pour contenir la cellule électrochimique avec étanchéité tout en étant traversé par une partie des collecteurs de courant 4, 5.

L'architecture des batteries lithium-ion conventionnelles comporte une anode, une cathode et un électrolyte. Plusieurs types de géométrie d'architecture conventionnelle sont connus :

- une géométrie cylindrique telle que divulguée dans la demande de brevet US 2006/0121348,
- une géométrie prismatique telle que divulguée dans les brevets US 7348098, US 7338733;
- une géométrie en empilement telle que divulguée dans les demandes de brevet US 2008/060189, US 2008/0057392, et brevet US 7335448.

Le constituant d'électrolyte 1 peut être de forme solide, liquide ou gel. Sous cette dernière forme, le constituant peut comprendre un séparateur en polymère, en céramique ou en composite microporeux imbibé d'électrolyte (s) organique (s) ou de type liquide ionique qui permet le déplacement de l'ion Lithium de la cathode à l'anode pour une charge et inversement pour une décharge, ce qui génère le courant. L'électrolyte est en général un mélange de solvants organiques, par exemple des carbonates dans lesquels est ajouté un sel de lithium typiquement LiPF6.

L'électrode positive ou cathode 2 est constituée de matériaux d'insertion du cation Lithium qui sont en général composite, comme $LiFePO_4$, $LiCoO_2$, $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$.

L'électrode négative ou anode 3 est très souvent constituée de carbone graphite ou en $Li_4TiO_5O_{12}$ (matériau titanate), éventuellement également à base de silicium ou de composite formé à base de silicium.

Le collecteur de courant 4 connecté à l'électrode positive est en général en aluminium.

Le collecteur de courant 5 connecté à l'électrode négative est en général en cuivre, en cuivre nickelé ou en aluminium.

Une batterie ou accumulateur lithium-ion peut comporter bien évidemment une pluralité de cellules électrochimiques qui sont empilées les unes sur les autres.

Traditionnellement, une batterie ou accumulateur Li-ion utilise un couple de matériaux à l'anode et à la cathode lui permettant de fonctionner à un niveau de tension élevé, typiquement égal à 3,6 Volt.

Selon le type d'application visée, on cherche à réaliser soit un accumulateur lithium-ion fin et flexible soit un accumulateur rigide : l'emballage est alors soit souple soit rigide et constitue dans ce dernier cas en quelque sorte un boitier.

Les emballages souples sont usuellement fabriqués à partir d'un matériau composite multicouches, constitué d'un empilement de couches d'aluminium recouvertes par un ou

plusieurs film(s) en polymère laminés par collage.

Les emballages rigides sont quant à eux utilisés lorsque les applications visées sont contraignantes où l'on cherche une longue durée de vie, avec par exemple des pressions à supporter bien supérieures et un niveau d'étanchéité requis plus strict, typiquement inférieure à 10^{-8} mbar.l/s, ou dans des milieux à fortes contraintes comme le domaine aéronautique ou spatial.

Aussi, à ce jour un emballage rigide utilisé est constitué d'un boitier métallique, typiquement en acier inoxydable (inox 316L ou inox 304) ou en aluminium (Al 1050 ou Al 3003), ou encore en titane.

La géométrie de la plupart des boitiers rigides d'emballages d'accumulateurs Li-ion est cylindrique, car la plupart des cellules électrochimiques des accumulateurs sont enroulées par bobinage selon une géométrie cylindrique autour d'un mandrin cylindrique. Des formes prismatiques de boitiers ont également déjà été réalisées par bobinage autour d'un mandrin prismatique.

La demande de brevet FR3004292 décrit l'utilisation de l'intérieur du mandrin en tant que lame d'air pour refroidir à cœur une cellule enroulée d'un accumulateur métal-ion.

Un des types de boitier rigide de forme cylindrique, usuellement fabriqué pour un accumulateur Li-ion de forte capacité, est illustré en figure 3.

Un boitier rigide de forme prismatique est également montré en figure 4.

Le boitier 6 comporte une enveloppe latérale cylindrique 7, un fond 8 à une extrémité, un couvercle 9 à l'autre extrémité, le fond 8 et le couvercle 9 étant assemblés à l'enveloppe 7. Le couvercle 9 supporte les pôles ou bornes de sortie du courant 4, 5. Une des bornes de sortie (pôles), par exemple la borne négative 5 est soudée sur le couvercle 9 tandis que l'autre borne de sortie, par exemple la borne positive 4, passe à travers le couvercle 9 avec interposition d'un joint non représenté qui isole électriquement la borne positive 4 du couvercle.

Le type de boitier rigide largement fabriqué consiste également en un godet embouti et un couvercle, soudés entre eux sur leur périphérie. En revanche, les collecteurs de courant comprennent une traversée avec une partie faisant saillie sur le dessus du boitier et qui forme une borne aussi appelée pôle apparent de la batterie.

Un pack batterie P est constitué d'un nombre variable d'accumulateurs pouvant atteindre plusieurs milliers qui sont reliés électriquement en série ou en parallèle entre eux et

généralement par des barres de connexion, appelées usuellement busbars.

Un exemple de pack-batterie P est montré en figure 5. Ce pack est constitué de deux modules M1, M2 d'accumulateurs Li-ion A identiques et reliés entre eux en série, chaque module M1, M2 étant constitué de quatre rangées d'accumulateurs reliés en parallèle, chaque rangée étant constituée d'un nombre égal à six accumulateurs Li-ion.

Comme représenté, la connexion mécanique et électrique entre deux accumulateurs Li-ion d'une même rangée est réalisée par vissage de busbars B1, avantageusement en cuivre, reliant chacune une borne positive 4 à une borne négative 5. La connexion entre deux rangées d'accumulateurs en parallèle au sein d'un même module M1 ou M2 est assurée par un busbar B2, également avantageusement en cuivre. La connexion entre les deux modules M1, M2 est assurée par un busbar B3, également avantageusement en cuivre.

Dans le développement et la fabrication des batteries lithium-ion, pour chaque profil/nouvelle demande, quel que soit les acteurs du marché, cela nécessite des dimensionnements précis (architectures électriques série/parallèle, mécaniques, thermiques…) pour concevoir de manière optimale un pack batterie performant et sûr.

En particulier, la sécurité des accumulateurs lithium-ion doit être prise en considération à la fois à l'échelle d'un accumulateur seul, d'un module et d'un pack-batterie.

Différents dispositifs passifs ou actifs ayant une fonction de sécurité peuvent également être intégrés au niveau d'une cellule (accumulateur), et/ou d'un module et/ou du pack-batterie pour prévenir les problèmes, lorsque la batterie se retrouve dans des conditions dites de fonctionnement abusif.

Un système électrochimique lithium, que ce soit à l'échelle de la cellule (accumulateur), du module ou du pack, produit des réactions exothermiques quel que soit le profil de cyclage donné. Ainsi, à l'échelle d'un accumulateur unitaire, en fonction des chimies considérées, le fonctionnement optimal des accumulateurs lithium-ion est limité dans une certaine gamme de température.

Un accumulateur électrochimique doit fonctionner dans une plage de température définie, typiquement généralement inférieure à 70°C à sa surface extérieure de boitier, sous peine de dégrader ses performances, voire même de le dégrader physiquement jusqu'à destruction.

On peut citer pour exemple les accumulateurs lithium de chimie fer-phosphate qui ont une plage de fonctionnement comprise généralement entre -20 °C et +60 °C. Au-delà de 60 °C, les matériaux peuvent subir des dégradations importantes réduisant les performances de la

cellule. Au-delà d'une température dite d'emballement thermique pouvant être comprise entre 70°C et 110°C, il y a amorçage de réactions chimiques internes exothermiques. Lorsque l'accumulateur n'est plus capable d'évacuer suffisamment de chaleur, la température de la cellule augmente jusqu'à destruction, ce phénomène étant désigné usuellement sous l'appellation d'emballement thermique (en anglais «*Thermal Runaway*»). Autrement dit, un emballement thermique se produit dans une cellule (accumulateur), lorsque l'énergie dégagée par les réactions exothermiques qui surviennent à l'intérieur de celle-ci, excède la capacité à la dissiper à l'extérieur. Cet emballement peut être suivi d'une génération de gaz et d'explosion et/ou feu.

Également, le maintien d'une température inférieure à 70°C permet d'augmenter la durée de vie d'un accumulateur, car plus la température de fonctionnement d'un accumulateur est élevée, plus sa durée de vie sera diminuée.

En outre, certaines chimies d'accumulateurs requièrent une température de fonctionnement bien au-delà de la température ambiante et par conséquent, il s'avère nécessaire de réguler leur niveau de température par un préchauffage initial des accumulateurs, voire par un maintien en température permanent des accumulateurs.

Au niveau d'une cellule (accumulateur), les différents dispositifs internes de protection connus sont:

- un dispositif à coefficient de température positif (PTC acronyme anglo-saxon pour « *Polymeric positive Temperature Coefficient* ») : actuellement, un grand nombre d'accumulateurs cylindriques déjà commercialisés en sont munis. Un tel dispositif se présente sous la forme d'un anneau en polymère (polyéthylène) laminé avec un métal. En cas de surcharge, ce polymère chauffe, change de phase, devient plus résistif et limite ainsi le passage du courant ;
- un dispositif d'interruption du courant (CID pour « *current interruption device* ») : il interrompt le courant si la pression du gaz dans la cellule dépasse les limites spécifiées ;
- un dispositif coupe circuit (en anglais « *shutdown* ») qui empêche la génération de courants élevés ;
- un évent constitué d'une soupape ou d'un disque de rupture, qui s'ouvre lorsque la pression augmente brutalement, et dépasse une pression critique déterminée, afin d'éviter l'explosion de la cellule ;
- un fusible thermique, actuellement mis en œuvre dans les accumulateurs de grande

capacité, qui coupe le courant dès lors que la température dans l'accumulateur est trop élevée.

Dans une batterie, ou pack-batterie à plusieurs accumulateurs Li-ion, la mise en série ou parallèle d'accumulateurs plus ou moins différents peut avoir des conséquences sur la performance résultante du pack.

Il est ainsi reconnu que dans un pack-batterie, par exemple de véhicule électrique, les dispersions de vieillissements peuvent être élevées en fonction par exemple de la position des accumulateurs, suite à des dissymétries de vieillissement entre les accumulateurs ou des différences d'utilisations (variations thermiques entre le cœur et les bords du pack, gradient de courant…).

Aussi, afin de limiter le vieillissement prématuré du pack, il est nécessaire d'optimiser la température de fonctionnement et la dispersion de température d'un accumulateur à l'autre. Un accumulateur (ou des accumulateurs) qui vieillit (vieillissent) plus vite que les autres peut (peuvent) avoir un impact direct sur les performances électriques du pack-batterie complet. Cela se traduit par la diminution de la capacité totale utilisable du pack batterie.

A l'échelle du module et du pack, typiquement en dessous de 0°C par exemple, il peut être nécessaire d'avoir recours à un système de management de batterie (acronyme anglais BMS), afin de limiter la puissance demandée au pack afin d'éviter une dégradation des accumulateurs particulièrement pour la charge de la batterie.

On rappelle ici que le BMS (acronyme anglais de « *Battery Management System* ») est utilisé afin de protéger les éléments de facteurs augmentant leur dangerosité, tel des courants trop élevés, des potentiels non adaptés (trop élevés ou trop faibles), des températures limites. Le BMS stoppe donc les applications de courant (charge, décharge) dès l'atteinte de tensions seuils.

Au-delà d'une température supérieure, typiquement de l'ordre 70°C, il convient également d'être vigilant car des réactions électrochimiques peuvent conduire à la destruction des accumulateurs unitaires et provoquer une propagation d'un défaut interne à l'accumulateur, généralement un court-circuit interne, qui peut conduire à l'extrême à l'explosion du pack.

Ainsi, les inventeurs ont pu mettre en évidence dans le cadre d'une étude des modes de défaillance, de leurs effets et de leur criticité qu'un des risques les plus critiques pour un module de batterie et plus généralement d'un pack-batterie Li-ion était le court-circuit

interne d'une cellule, suite à un défaut de fabrication, avec un taux de défaillance typiquement de 10^{-7}/h.

Dans ce cas, il est également nécessaire d'avoir recours au BMS, afin de protéger les accumulateurs.

La difficulté intervient pour assurer l'uniformité de la température au sein d'un pack-batterie. Par conséquent, ces considérations thermiques imposent généralement une régulation de la température des accumulateurs d'un pack batterie.

Diverses stratégies de gestion thermique sont proposées pour optimiser les systèmes de refroidissement intégré et permettre au pack de batteries de fonctionner à une température ambiante cible et d'assurer une homogénéité de la température des cellules. Le système de gestion thermique doit donc être capable de réagir, et de manière très précise, si un gradient de température est observé au niveau des cellules le constituant.

Dans la littérature, les solutions divulguées pour tenter d'assurer une homogénéité de température au sein d'un pack-batterie peuvent être classées essentiellement en trois catégories.

La première catégorie concerne l'utilisation de plaques froides.

Le brevet US8609268 divulgue ainsi un système de plaque froide à l'intérieur duquel un fluide réfrigérant s'écoule, permettant de drainer la chaleur d'accumulateurs au contact de la plaque froide.

La demande de brevet WO2011/013997 propose des ailettes de refroidissement agencées à l'intérieur d'un empilement de cellules planes pour drainer la chaleur des cellules vers un fluide circulant en bas de l'empilement.

La deuxième catégorie concerne le refroidissement par matériau à changement de phase.

Dans la demande de brevet DE102013017396A1, le liquide caloporteur en ébullition est directement en contact avec les cellules dans le module de la batterie, afin de contrôler la température et de la maintenir dans une plage de température prédéterminée.

La troisième catégorie concerne les solutions où on fait circuler un fluide caloporteur (gazeux ou liquide) au sein d'un pack-batterie.

Le brevet US5320190 propose ainsi une circulation d'air pour refroidir un pack-batterie de véhicule, soit en utilisant directement l'air impactant le véhicule lors du roulage, soit en ayant recours à un ventilateur pour les phases en stationnement ou juste après le roulage.

Le brevet CN202259596U propose un pack-batterie qui intègre des distributeurs en air.

Dans la demande de brevet WO2012/165781, il est proposé un système de plaques de guidage d'air qui permet à priori de réduire l'écart de température entre des modules de batteries.

Un liquide de refroidissement peut être utilisé à la place de l'air. En effet, les notions de coût, d'encombrement et de masse supplémentaire peuvent être des facteurs prépondérants en fonction de l'application considérée.

Par exemple, un refroidissement par air est la solution la moins onéreuse puisque comme indiqué, elle consiste en une ventilation d'air forcée entre les accumulateurs. En revanche, les performances thermiques d'un refroidissement par air sont de faible qualité du fait du coefficient d'échange peu élevé et de la faible inertie thermique Ainsi, dans ce type de refroidissement, le premier accumulateur va s'échauffer malgré tout au contact de l'air et la température d'air va augmenter. Au passage du deuxième accumulateur, l'air est plus chaud et l'accumulateur est plus chaud que le premier. Au final, on peut donc obtenir des accumulateurs dont la température est inhomogène ou dont le refroidissement est insuffisant pour limiter le risque d'emballement.

Les solutions par refroidissement liquide sont donc nettement plus efficaces en termes d'échanges thermiques: elles consistent en un refroidissement direct par conduction thermique à l'aide d'un liquide, de préférence diélectrique.

Par exemple, les demandes de brevet WO2008/156737 et US2013196184 proposent un système de canaux qui épousent chacun une partie de la périphérie de plusieurs accumulateurs cylindriques parallèles les uns aux autres. Un liquide caloporteur s'écoule à l'intérieur de ces canaux pour drainer la chaleur.

Le brevet US8877366 concerne une solution de refroidissement par liquide s'écoulant dans des tubulures externes qui refroidissent par conduction thermique des ailettes insérées entre des accumulateurs.

Le brevet FR3010834 divulgue un dispositif de régulation thermique d'un pack batterie, comprenant un échangeur de chaleur à tubes au contact des accumulateurs au fond du carter (enveloppe) du pack-batterie.

La société MERSEN a proposé un pack-batterie avec des busbars sur lesquelles des tuyaux à plusieurs coudes sont rapportée et soudés, de l'eau de préférence glycolée circulant à l'intérieur de ces tuyaux lors du fonctionnement du pack-batterie à des fins de refroidissement. On pourra se reporter à [1].

Comme explicité dans cette publication, les tuyaux sont prévus pour éliminer les points chauds du pack en fonctionnement.

On pourra aussi se reporter à la demande de brevet EP3293786 qui décrit un système similaire de plaque de refroidissement.

Comme évoqué ci-dessus, une cellule ou un accumulateur du pack-batterie peut subir un emballement thermique.

Or, tous les dispositifs de refroidissement selon l'art antérieur, ne permettent pas de mitiger réellement un emballement thermique d'un accumulateur au sein d'un pack-batterie, c'est-à-dire qui permettent d'atténuer la transmission de l'énergie dissipée par un emballement thermique de l'accumulateur aux autres accumulateurs du pack, afin d'éviter qu'eux-mêmes ne rentrent dans une situation d'emballement thermique.

Il existe donc un besoin pour améliorer les solutions de refroidissement de pack-batterie, notamment afin d'absorber l'énergie dissipée par un emballement thermique d'un accumulateur donné au sein du pack et ainsi de limiter la température des autres accumulateurs du pack et par là d'éviter que ces autres accumulateurs ne partent également en emballement thermique.

En outre, l'amélioration doit aussi être optimisée en termes de poids et d'encombrement pour préserver les performances du pack.

Le but de l'invention est de répondre au moins en partie à ce(s) besoin(s).

Exposé de l'invention

Pour ce faire, l'invention concerne, sous l'un de ses aspects, un film multicouches, à appliquer dans un module (M) de batterie, de préférence contre un busbar du module (M) de batterie, comprenant au moins une couche d'encapsulation en matière plastique et une couche de gel aqueux, à mettre sur la trajectoire des gaz chauds libérés par un accumulateur du module (M) lors d'un emballement thermique, de préférence en vis-à-vis d'au moins une partie du busbar, encapsulée au moins partiellement par la couche d'encapsulation.

Le film multicouches peut être configuré pour permettre le passage des gaz chauds lors de leur libération et pour former une barrière thermique entre les gaz chauds ayant traversés et les accumulateurs du module (M).

Le film multicouches peut être traversable uniquement pour des gaz à une pression et/ou une température au moins égale(s) à la pression et/ou la température des gaz chauds lors de leur libération.

La couche d'encapsulation en matière plastique peut être configurée pour maintenir la couche de gel aqueux, pour éviter son séchage et pour permettre aux gaz chauds de traverser le film multicouches uniquement lors de leur dégazage hors de l'accumulateur en emballement thermique.

La couche de gel peut être une couche continue ou discontinue sur la longueur du film.

Par « longueur », on entend une dimension du film transversale à son épaisseur, qui peut donc aussi être une surface en fonction de la forme de la(les) zone(s) de passage des gaz chauds et/ou des busbars qui peuvent être des plaques en deux dimensions. Autrement dit, la couche de gel selon l'invention peut être réalisée sur tout le film ou avoir une interruption d'épaisseur en au moins un point du film.

Selon un mode de réalisation avantageux, la couche de gel comprenant une ou des surépaisseurs sur la longueur du film.

Selon ce mode, la ou les surépaisseurs est (sont) de préférence destinée(s) à être agencées en regard de la ou des zones du module préalablement déterminée(s) avec le plus fort risque d'accumulation thermique et/ou à proximité des contacts entre le busbar et les accumulateurs du module et/ou zones de passage des gaz d'évent du module.

Avantageusement, la couche de gel est imprimée, notamment par fabrication additive, directement sur la couche d'encapsulation.

Selon une première variante de réalisation, le film comprend deux couches d'encapsulation dont une est destinée à être appliquée directement contre le busbar.

Dans cette configuration, la couche d'encapsulation destinée à être appliquée directement contre le busbar est adhésive sur sa face externe.

Selon une deuxième variante de réalisation, le film comprend une seule couche d'encapsulation, la couche de gel aqueux étant destinée à être appliquée directement contre le busbar, de préférence imprimée, notamment par fabrication additive sur le busbar.

Avantageusement, la(les) couche(s) d'encapsulation est en un polymère choisi parmi le polyéthylène (PE) ou le polyéther.

l'épaisseur de chaque couche d'encapsulation est de préférence au plus égale à 50µm.

Le gel aqueux comprend de préférence au moins 90% d'eau déionisée et un polymère de gélification ayant un fort degré de polymérisation.

Le polymère de gélification est choisi avantageusement parmi la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les polyuréthanes, la galactane ou les polyacrylates de sodium.

L'épaisseur de la couche de gel est de préférence au plus égale à 10mm.

Selon une autre variante de réalisation, la couche d'encapsulation en matière plastique, destinée à être en vis-à-vis d'au moins une partie du busbar, comprend des amorces de rupture prédécoupées dans ladite couche ou des découpes laissant apparente la couche de gel depuis l'extérieur du film.

L'invention a également pour objet un module de batterie comprenant:

- une pluralité d'accumulateurs de géométrie prismatique comprenant chacun au moins une cellule électrochimique C formée d'une cathode, d'une anode et d'un électrolyte intercalé entre la cathode et l'anode, et un boitier agencé pour contenir avec étanchéité la cellule électrochimique et deux bornes de sortie faisant saillie du couvercle et/ou du fond du boitier;
- de préférence au moins un busbar fixé à une des bornes de sortie d'au moins une partie des accumulateurs, afin de les relier électriquement entre eux ;
- au moins un film multicouches tel que décrit précédemment, la couche de gel aqueux étant mise dans au moins une zone destinée au passage des gaz chauds libérés par un des accumulateurs lors d'un emballement thermique, de préférence au moins une partie du film multicouches étant appliquée contre le busbar.

La ou les zones de passage des gaz chauds libérés lors d'un emballement thermique d'un des accumulateurs du module (M), est(sont) préalablement déterminée(s).

Lors d'un emballement thermique, le film multicouches peut permettre, avantageusement, de séparer les gaz chauds dégazer hors de l'accumulateur gâchette du reste des accumulateurs en formant une barrière thermique limitant les échanges thermiques entre les gaz d'évent ayant traversés le film multicouches et les accumulateurs.

Les gaz chauds peuvent traverser le film multicouches en perçant la couche de gel et/ou la couche d'encapsulation.

Au moins un des accumulateurs, de préférence chaque accumulateur, peut comprendre au moins un évent de sécurité configuré pour libérer les gaz chauds sous pression lors d'un emballement thermique dudit accumulateur, la couche de gel étant mise en vis-à-vis de l'évent de sécurité. Avantageusement, un tel agencement permet d'augmenter la quantité de gaz chauds pouvant traverser le film multicouches lors de leur dégazage. Avantageusement, le film multicouches est agencé au plus près de l'évent de sécurité.

De préférence, le(s) évent(s) de sécurité est(sont) situé(s) sur une des bornes de sortie de l'(des) accumulateur(s), de préférence sur la borne de sortie positive. Le dégazage des gaz chauds peut avoir lieu à travers le busbar.

De préférence, la couche de gel est en vis-à-vis d'au moins une partie du busbar.

Selon un mode de réalisation avantageux, la couche de gel du film comprend une ou des surépaisseurs sur la longueur du film, la ou les surépaisseurs étant de préférence agencées en regard de la ou des zones du module préalablement déterminée(s) avec le plus fort risque d'accumulation thermique et/ou à proximité des contacts entre le busbar et les accumulateurs du module et/ou zones de passage des gaz d'évent du module.

Selon une variante avantageuse de réalisation, la couche de gel est imprimée, notamment par fabrication additive, directement sur le busbar.

Ainsi, l'invention consiste essentiellement en un film multicouches, agencé sur le trajet préalablement déterminé des gaz chauds libérés sous pression en cas d'emballement thermique d'un des accumulateurs d'un module de batterie, dont la couche de gel aqueux en regard des accumulateurs va limiter la propagation d'un emballement thermique d'un de ceux-ci aux autres.

De manière préférentielle, l'invention consiste en un film multicouches appliqué contre de préférence collé contre un busbar d'un module à accumulateurs de batterie, dont la couche de gel aqueux en regard des accumulateurs va limiter la propagation d'un emballement thermique d'un de ceux-ci aux autres.

Ainsi, lors de l'emballement thermique d'un des accumulateurs, que l'on peut désigner par « accumulateur gâchette », l'évaporation de l'eau contenue dans le gel va permettre de fortement limiter l'augmentation de la température des accumulateurs voisins.

Le gel aqueux en tant que tel n'a que très peu d'action sur la limitation de l'emballement thermique de l'accumulateur gâchette au sein du module. Il peut avoir une action de refroidissement mais sa fonction première est de former une véritable barrière de protection thermique des autres accumulateurs, i.e. ceux qui ne sont pas en emballement, en empêchant les gaz chauds libérés pas le ou les évents de sécurité de l'accumulateur gâchette de venir réchauffer très fortement les autres accumulateurs.

La ou les couches d'encapsulation en matière plastique du film multicouches peuvent permettre de maintenir le gel sur le busbar et ainsi d'éviter qu'il ne s'évapore et coule dans le module.

On précise ici que pour le phénomène d'emballement thermique, on se reportera à la publication [2] et au protocole décrit dans cette publication. Les températures dites « d'auto-échauffement » et « d'emballement thermique » sont respectivement notées T1 et T2 dans cette publication.

La température T1, typiquement 70°C, dans la figure 2 de la publication, est la température à partir de laquelle l'accumulateur s'échauffe sans source externe à une vitesse typique de 0,02 °C/min en conditions adiabatiques.

La température T2, typiquement 150°C, dans la figure 2 de la publication, est la température à partir de laquelle l'accumulateur s'échauffe à une vitesse d'échauffement typique de 10°C/min en conditions adiabatiques, ce qui conduit à la fusion du séparateur dans le faisceau électrochimique de l'accumulateur, à un court-circuit et donc à l'effondrement de la tension.

Par « emballement thermique », on peut ainsi comprendre ici et dans le cadre de l'invention, un rapport entre la valeur de la dérivée de la température d'échauffement et celle du temps au moins égal à 0,02°C par min.

Autrement dit, grâce à la couche de gel conforme à l'invention, l'énergie de l'emballement thermique de l'accumulateur gâchette n'est pas intégralement transmise aux accumulateurs adjacents du pack, limitant ainsi leur température.

Par conséquent, un film multicouches selon l'invention permet d'éviter que les accumulateurs voisins d'un accumulateur gâchette, partent eux aussi en emballement thermique.

Dans un mode de réalisation préféré, on détermine au préalable, pour un module de batterie donné, la ou des zones du module qui présentent le plus fort risque d'accumulation thermique et on réalise une ou des surépaisseurs de la couche de gel sur la longueur du film qui, une fois le film appliqué, seront en regard de ces zones. La ou les surépaisseurs peuvent également être agencées en regard de et/ou à proximité des contacts entre le busbar et les accumulateurs du module et/ou zones de passage des gaz d'évent du module.

Autrement dit, l'épaisseur du film peut être variable sur sa longueur avec une ou des surépaisseurs au moins de la couche de gel localisées en fonction des zones thermiques les plus critiques d'un module de batterie pour lequel le film est destiné à être mis en œuvre.

Par comparaison avec une solution connue utilisant de l'eau liquide, la mise en œuvre d'un gel aqueux selon l'invention est plus simple. En effet, il ne nécessite pas d'avoir un contenant

parfaitement étanche tout au long de l'emballement d'un accumulateur. Le gel aqueux permet également de limiter les potentiels risques de court-circuit au sein d'un module de batterie.

Au final, l'invention apporte de nombreux avantages parmi lesquels on peut citer :

- une solution de sécurité simple à mettre en œuvre et efficace pour empêcher la propagation d'un emballement thermique au sein d'un module ou d'un pack-batterie ;
- une solution qui n'est pas au détriment du poids d'un module ou d'un pack-batterie, un film multicouches selon l'invention pouvant être très léger, ce qui est très avantageux pour les applications embarquées ;
- la possibilité de mettre en place un film multicouches très rapidement et aisément dans un module ou un pack-batterie, dès sa conception ou au contraire en rétrofit d'un module ou pack-batterie existant.

Pour une application à un pack-batterie Li-ion, chaque accumulateur est un accumulateur Li-ion dans lequel :

- le matériau d'électrode(s) négative(s) est choisi dans le groupe comportant le graphite, le lithium, l'oxyde de titanate $Li_4TiO_5O_{12}$;
- le matériau d'électrode(s) positive(s) est choisi dans le groupe comportant $LiFePO_4$, $LiCoO_2$, $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée d'exemples de mise en œuvre de l'invention faite à titre illustratif et non limitatif en référence aux figures suivantes.

Brève description des dessins

[Fig 1] la figure 1 est une vue schématique en perspective éclatée montrant les différents éléments d'un accumulateur lithium-ion.

[Fig 2] la figure 2 est une vue de face montrant un accumulateur lithium-ion avec son emballage souple selon l'état de l'art.

[Fig 3] la figure 3 est une vue en perspective d'un accumulateur lithium-ion selon l'état de l'art avec son emballage rigide constitué d'un boitier de forme cylindrique.

[Fig 4] la figure 4 est une vue en en perspective d'un accumulateur lithium-ion selon l'état de l'art avec son emballage rigide constitué d'un boitier de forme prismatique.

[Fig 5] la figure 5 est une vue en perspective d'un assemblage au moyen de busbars d'accumulateurs lithium-ion selon l'état de l'art, formant un pack-batterie.

[Fig 6] la figure 6 est une vue de côté d'un module de batterie équipé avec un busbar contre lequel est appliqué un exemple de film multicouches selon l'invention.

[Fig 7] la figure 7 est une vue d'un module similaire à la figure 6, équipé de son boitier, la figure 7 montrant une situation d'emballement thermique d'un des accumulateurs du module.

[Fig 7A] la figure 7A est une vue de détail de la figure 7.

[Fig 8] la figure 8 est une reproduction photographique d'un montage expérimental d'un assemblage de deux accumulateurs Li-ion avec un busbar qui les relie électriquement sur lequel un film multicouches selon l'invention.

[Fig 9] la figure 9 illustre sous forme de courbes les relevés de température réalisés avec le montage expérimental, avec et sans une couche de gel aqueux d'un film selon l'invention.

[Fig 10] la figure 10 est une vue de côté d'un module de batterie équipé avec son boitier et un busbar contre lequel est appliqué un exemple de film multicouches selon une variante de l'invention.

Description détaillée

Les figures 1 à 5 sont relatives à des exemples différents d'accumulateur Li-ion, d'emballages souples et boitiers d'accumulateurs ainsi qu'un pack-batterie selon l'état de l'art. Ces figures 1 à 5 ont déjà été commentées en préambule et ne le sont donc pas plus ci-après.

Par souci de clarté, les mêmes références désignant les mêmes éléments selon l'état de l'art et selon l'invention sont utilisées pour toutes les figures 1 à 10.

Dans l'ensemble de la présente demande, les termes « inférieur », « supérieur », « bas », « haut », « dessous » et « dessus » sont à comprendre par référence par rapport à des boitiers d'accumulateurs Li-ion agencés à la verticale, c'est-à-dire avec un film multicouches selon l'invention à l'horizontal.

On a représenté en figures 6, 7 et 7A, un premier exemple de film multicouches 10 selon l'invention appliqué contre un busbar B3 d'un module M de batterie d'accumulateurs Li-ion, A1, A2, A3, A4.

Dans les exemples illustrés, les accumulateurs A1-A4 illustrés peuvent être à boitiers de format cylindrique, typiquement de format 18650 ou 21700.

Les accumulateurs A1-AA4 sont reliés électriquement par leur borne de sortie par groupe par le busbar B3.

Selon l'invention un film multicouches 10 selon l'invention est appliqué, de préférence collé directement contre le busbar B3.

Ce film 10 est constitué d'une couche 11 de gel aqueux, à au moins 90% d'eau, encapsulée de préférence par thermoscellage entre deux couches d'encapsulation 12, 13 en polymère, de préférence en polyéthylène (PE) ou en polyéther.

L'épaisseur de chaque couche d'encapsulation 12, 13 est typiquement d'environ 50µm.

Le gel aqueux comprend de préférence au moins 90% d'eau déionisée et un polymère de gélification ayant un fort degré de polymérisation (pouvant aller jusqu'à plusieurs millions). Par exemple, le polyéthylène glycol avec un degré de polymérisation de 5 millions peut être dilué dans l'eau avec un ratio de 4%. Des polymères comme la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les polyuréthanes, la galactane ou les polyacrylates de sodium peuvent également être utilisés.

Pour certaines configurations par exemple avec un busbar agencé à la verticale il peut être avantageux de prévoir un gel dont la viscosité augmente avec la température. Dans ce cas, on peut privilégier la méthyl cellulose comme gélifiant.

L'épaisseur de la couche de gel 11 peut être d'environ 10mm.

La réalisation d'un gel aqueux selon l'invention se fait par dissolution lente des polymères dans de l'eau à 50°C. On utilise un mélangeur du commerce pour une agitation à 2000 tr/min, afin d'obtenir une bonne homogénéisation du gel.

En ce qui concerne la mise en place d'un film multicouches 10 selon l'invention au sein d'un module de batterie M, elle peut être réalisée en plusieurs étapes. Une première étape consiste à poser un film plastique 12 choisi sur le busbar B3 des bornes positives 4.

Puis le gel aqueux 10 est déposé par sérigraphie soit en continue soit ponctuellement dans des endroits critiques.

Enfin, l'encapsulation de la couche de gel aqueux 11 est réalisée par thermoscellage après le dépôt d'un deuxième film 13 au-dessus du gel.

Pendant l'emballement thermique d'un accumulateur de format 18650, environ 80 kJ d'énergie thermique peut être libérée.

Généralement, l'énergie libérée est partagée entre les gaz et les matériaux en fusion éjectés qui représentent environ 70% de la chaleur, et l'énergie émise par le boitier de l'accumulateur du fait des matériaux retenus dans la réalisation de l'accumulateur, qui représente les 30% de chaleur restante.

Il est donc important de mettre en œuvre une solution de mitigation du transfert de chaleur entre les accumulateurs prenant en considération la convection thermique via les gaz ainsi que la conduction par les busbars.

Comme schématisé en figures 7 et 7A, l'ajout d'un gel aqueux sur un busbar, typiquement relié aux bornes positives 4 d'accumulateurs A1-A4 permet la limitation de ces deux modes de transfert de chaleur. Les gaz chauds de l'accumulateur gâchette ici l'accumulateur A2 sont évacués par son évent de sécurité.

Dans les modes de réalisation illustrés, l'évent de sécurité de l'accumulateur A2 est situé sur sa borne positive 4. Les gaz chauds évacués par l'évent de sécurité passent alors au travers du busbar B3 puis traversent le film multicouches 10.

Le gel aqueux limite alors la conduction par le busbar B3 ainsi que l'effet de convection thermique des gaz chauds sur les accumulateurs adjacents A1, A3 et A4. Il faut évaporer 30 grammes d'eau liquide pour absorber 80 kJ d'énergie thermique. Mais étant donné la forte proportion de chaleur qui part avec les gaz lors de l'emballement d'un accumulateur A, une masse de 25 g d'eau pour un nombre de 9 accumulateurs agencés en carré de trois par trois permet déjà de limiter la propagation.

La figure 8 illustre un montage expérimental pour prouver l'efficacité d'une couche de gel aqueux conforme à l'invention. Deux accumulateurs A1, A2 sont matérialisées par deux tiges en aluminium qui ont un comportement thermique proche des boitiers classiques dans les accumulateurs Li-ion.

L'accumulateur gâchette A2 est entourée par un fil chauffant en cuivre (FC) pour permettre de simuler la montée en température lors d'un emballement thermique.

Le deuxième accumulateur A1 est relié aux premier par des busbars B1, B2, respectivement du haut et du bas, sous la forme de clinquants métalliques fixés sur les deux bornes de sortie 4, 5.

Ici, le gel aqueux est déposé verticalement sur les deux clinquants. Le fait que le gel soit suffisamment visqueux permet son maintien dans cette orientation.

L'essai consiste à mesurer la température sur l'accumulateur gâchette A2 ainsi que sur les clinquants B1, B2 et à deux endroits de l'accumulateur A1.

Le résultat des mesures de température pour l'essai sans le gel aqueux (lignes continues) et avec le gel aqueux (lignes pointillées) est représenté sur la figure 9.

On peut voir sur cette figure 9 que la chauffe est la même pour les deux essais (courbes qui montent jusqu'à 250°C). Par contre, les mesures de températures sur les deux clinquants B1, B2 et sur l'accumulateur A1 sont significativement différentes. On peut observer une baisse de température de l'ordre de 40°C sur les clinquants avec le gel aqueux. La température est également plus faible pour l'accumulateur A2 lorsqu'on a mis du gel aqueux, ce qui prouve l'effet de mitigation de celui-ci.

Une des manières indirectes de limiter l'emballement thermique d'un accumulateur gâchette A2 est que l'énergie thermique qui se dégage soit partagée par les accumulateurs adjacents A1, A3, A4. Ceci sans faire monter la température des accumulateurs voisins au-dessus d'une température de 120°C.

Par contre, lorsque l'accumulateur gâchette est agencé sur un bord du module M, il ne peut échanger de chaleur qu'avec peu d'accumulateurs voisins, ce qui augmente considérablement le risque que ces derniers partent également en emballement thermique.

Ainsi pour éviter cela, il est possible d'augmenter localement l'épaisseur de la couche de gel sur les accumulateurs les plus critiques.

Cette variante de réalisation est illustrée en figure 10 où l'on voit une surépaisseur 14 de couche de gel aqueux.

De façon similaire, les points de contacts électriques entre les accumulateurs et les busbars constituent des lieux privilégiés de diffusion thermique, lors de l'échauffement anormal d'un accumulateur. Il est donc avantageux de positionner des surépaisseurs de couche de gel à l'aplomb de ces points.

De même, l'éventuelle rupture des évents de surpression d'un accumulateur, lors d'un emballement thermique entraine la projection hors de l'accumulateur, de gaz à haute température selon un chemin de dégazage. Le positionnement de surépaisseur de couche de gel sur les busbars à proximité de chaque chemin de dégazage potentiel permet d'absorber une partie de la chaleur dégagée.

Pour réaliser des surépaisseurs localisés, on peut imprimer le gel aqueux en 3D directement sur le busbar, avec une sérigraphie par exemple avec une viscosité entre 5 et 20 pa.s. Ces technologies permettent de façon simple et à coût maîtrisé d'adapter les épaisseurs locales au besoin de protection thermique.

L'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits ; on peut notamment combiner entre elles des caractéristiques des exemples illustrés au sein de variantes non illustrées.

D'autres variantes et améliorations peuvent être envisagées sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

Si dans les exemples illustrés, le film multicouches 10 comprend systématiquement deux couches d'encapsulation 12, 13 en matière plastique, on peut prévoir un film avec une seule couche 13, la couche de gel 11 étant directement appliqué contre un busbar.

Dans les exemples illustrés, la couche de gel 11 est une couche continue sur la longueur du film 10. On peut très bien envisager une couche discontinue avec une présence de gel au endroits les plus critiques, c'est-à-dire aux points en regard des zones où les gaz chauds qui seraient dégagés par les évents de sécurité des accumulateurs.

Les exemples donnés ci-dessus relatifs au pôle positif des accumulateurs sont également transférables à l'application sur un busbar du côté des pôles négatifs.

Dans les modes de réalisation illustrés, les accumulateurs sont cylindriques, par exemple de type 18650, avec un évent de sécurité dans la borne positive de chaque accumulateur. D'autres formes d'accumulateurs et/ou d'autres agencements des évents de sécurité sont envisageables.

Afin de ne pas affecter la sortie des gaz par les évents de sécurité des accumulateurs, la couche d'encapsulation en matière plastique 12 peut être prédécoupée ou bien post-découpée par exemple par laser, dans des zones à venir en regard desdits évents. Les pressions et températures de sortie des gaz par les évents sont cependant telles que la barrière gélifiée et les couches d'encapsulation selon l'invention peuvent être choisies pour ne pas représenter des barrières notables à leur évacuation, en prévoyant une tenue mécanique et thermique insuffisante pour s'y opposer.

Liste des références citées :

[1] https://www.mersen.com/sites/default/files/publications-media/16-markets-transportation-ev-hev-emobility-presentation-mersen.pdf.

[2] Xuning Fenga, et al. « *Key Characteristics for Thermal Runaway of Li-ion Batteries* » Energy Procedia, 158 (2019) 4684-4689.

Revendications

1. Film multicouches (10), à appliquer dans un module (M) de batterie, de préférence contre un busbar du module (M) de batterie, comprenant au moins une couche d'encapsulation en matière plastique et une couche de gel aqueux, à mettre sur la trajectoire des gaz chauds libérés par un accumulateur du module (M) lors d'un emballement thermique, de préférence en vis-à-vis d'au moins une partie du busbar, encapsulée au moins partiellement par la couche d'encapsulation.

2. Film multicouches (10) selon la revendication 1, la couche de gel étant une couche continue ou discontinue sur la longueur du film.

3. Film multicouches (10) selon la revendication 1 ou 2, la couche de gel comprenant une ou des surépaisseurs sur la longueur du film.

4. Film multicouches (10) selon l'une des revendications 1 à 3, la couche de gel étant imprimée, notamment par fabrication additive, directement sur la couche d'encapsulation.

5. Film multicouches (10) selon l'une des revendications précédentes, comprenant deux couches d'encapsulation dont une est destinée à être appliquée directement contre le busbar.

6. Film multicouches (10) selon la revendication 5, la couche d'encapsulation destinée à être appliquée directement contre le busbar étant adhésive sur sa face externe.

7. Film multicouches (10) selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant une seule couche d'encapsulation, la couche de gel aqueux étant destinée à être appliquée directement contre le busbar, de préférence imprimée, notamment par fabrication additive sur le busbar..

8. Film multicouches (10) selon l'une des revendications précédentes, la(les) couche(s) d'encapsulation étant en un polymère choisi parmi le polyéthylène (PE) ou le polyéther.

9. Film multicouches (10) selon l'une des revendications précédentes, l'épaisseur de chaque couche d'encapsulation étant au plus égale à 50µm.

10. Film multicouches (10) selon l'une des revendications précédentes, le gel aqueux comprenant au moins 90% d'eau déionisée et un polymère de gélification ayant un fort degré de polymérisation.

11. Film multicouches (10) selon la revendication 10, le polymère de gélification étant choisi parmi la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les polyuréthanes, la galactane ou les polyacrylates de sodium.

12. Film multicouches (10) selon l'une des revendications précédentes, l'épaisseur de la couche de gel étant au plus égale à 10mm.

13. Film multicouches (10) selon l'une des revendications précédentes, la couche d'encapsulation en matière plastique, destinée à être en vis-à-vis d'au moins une partie du busbar, comprenant des amorces de rupture prédécoupées dans ladite couche ou des découpes laissant apparente la couche de gel depuis l'extérieur du film.

14. Film multicouches (10) selon l'une des revendications précédentes, le film multicouches étant configuré pour permettre le passage des gaz chauds lors de leur libération et pour former une barrière thermique entre les gaz chauds ayant traversés et les accumulateurs du module (M).

15. Module (M) de batterie comprenant:

- une pluralité d'accumulateurs de géométrie cylindrique (A1, A2…A8) comprenant chacun au moins une cellule électrochimique C formée d'une cathode (2), d'une anode (3) et d'un électrolyte intercalé entre la cathode et l'anode, un boitier (6) agencé pour contenir avec étanchéité la cellule électrochimique et deux bornes de sortie (4, 5) faisant saillie du couvercle et/ou du fond du boitier;
- de préférence au moins un busbar (B1, B2, B3) fixé à une des bornes de sortie (4 ou 5) d'au moins une partie des accumulateurs, afin de les relier électriquement entre eux ;
- au moins un film multicouches (10) selon l'une des revendications précédentes, la couche de gel aqueux étant mise dans au moins une zone destinée au passage des gaz chauds libérés par un des accumulateurs lors d'un emballement thermique, de préférence au moins une partie du film multicouches étant appliquée contre le busbar.

16. Module (M) de batterie selon la revendication 15, la couche de gel du film comprenant une ou des surépaisseurs sur la longueur du film, la ou les surépaisseurs étant de préférence agencées en regard de la ou des zones du module préalablement déterminée(s) avec le plus fort risque d'accumulation thermique et/ou à proximité des contacts entre le busbar et les accumulateurs du module et/ou zones de passage des gaz d'évent du module.

17. Module (M) de batterie selon la revendication 15 ou 16, la couche de gel étant imprimée, notamment par fabrication additive, directement sur le busbar.

18. Module (M) de batterie selon l'une des revendications 15 à 17, chaque accumulateur étant un accumulateur Li-ion dans lequel :

- le matériau d'électrode(s) négative(s) est choisi dans le groupe comportant le graphite, le lithium, l'oxyde de titanate $Li_4TiO_5O_{12}$;

- le matériau d'électrode(s) positive(s) est choisi dans le groupe comportant $LiFePO_4$, $LiCoO_2$, $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$.

[Fig 1]

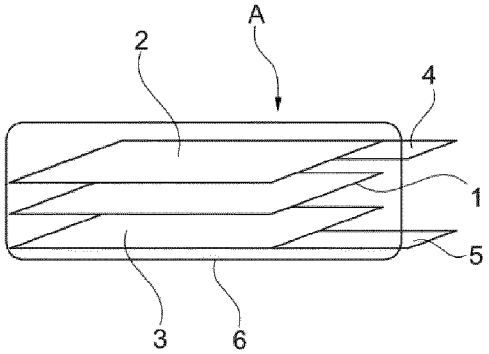

Fig. 1
(ETAT DE L'ART)

[Fig 2]

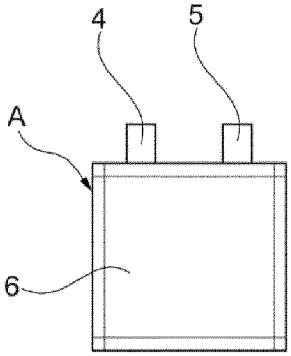

Fig. 2
(ETAT DE L'ART)

[Fig 3]

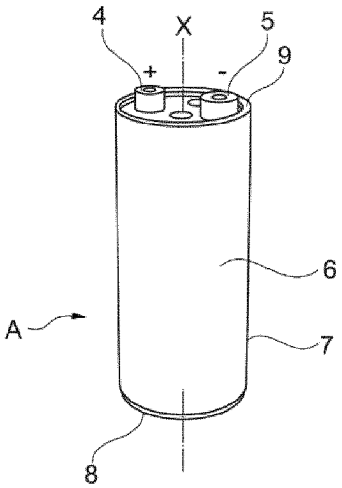

Fig. 3
(ETAT DE L'ART)

[Fig 4]

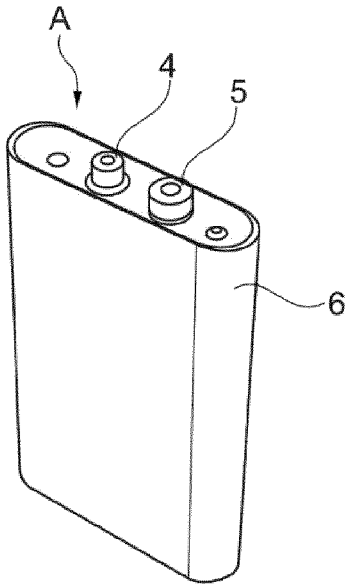

Fig. 4
(ETAT DE L'ART)

[Fig 5]

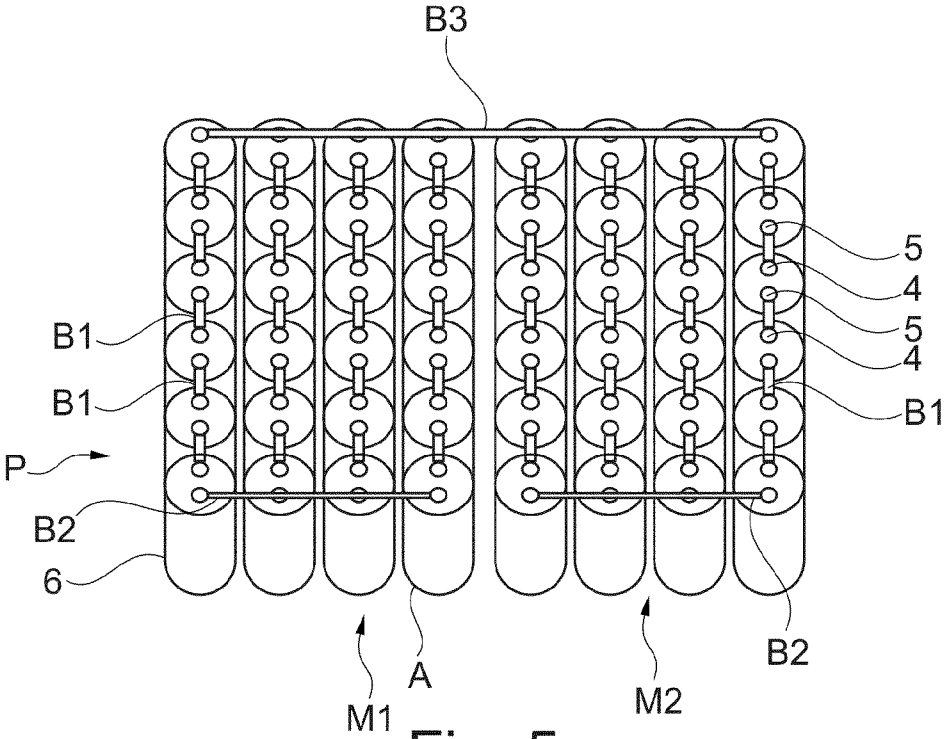

Fig. 5
(ETAT DE L'ART)

[Fig 6]

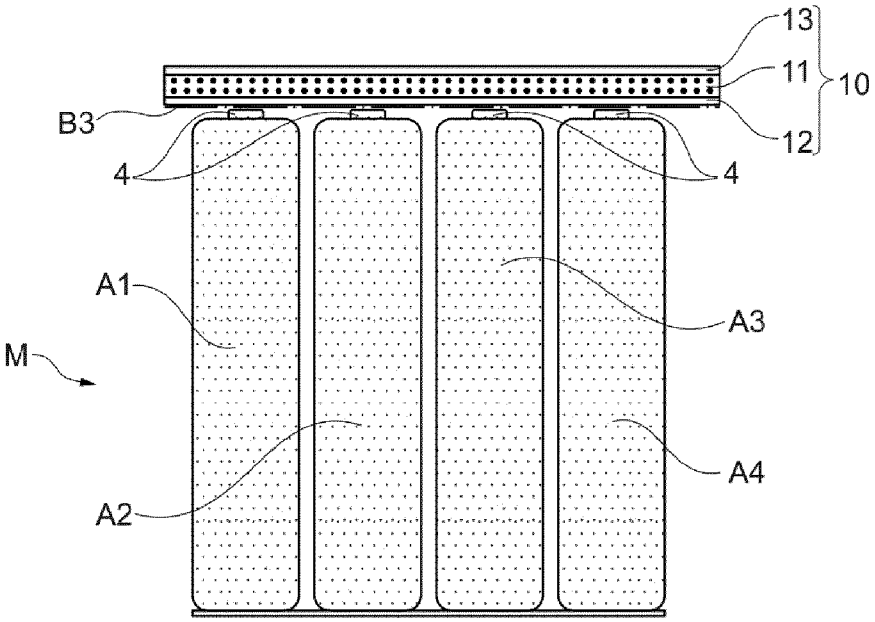

Fig. 6

[Fig 7]

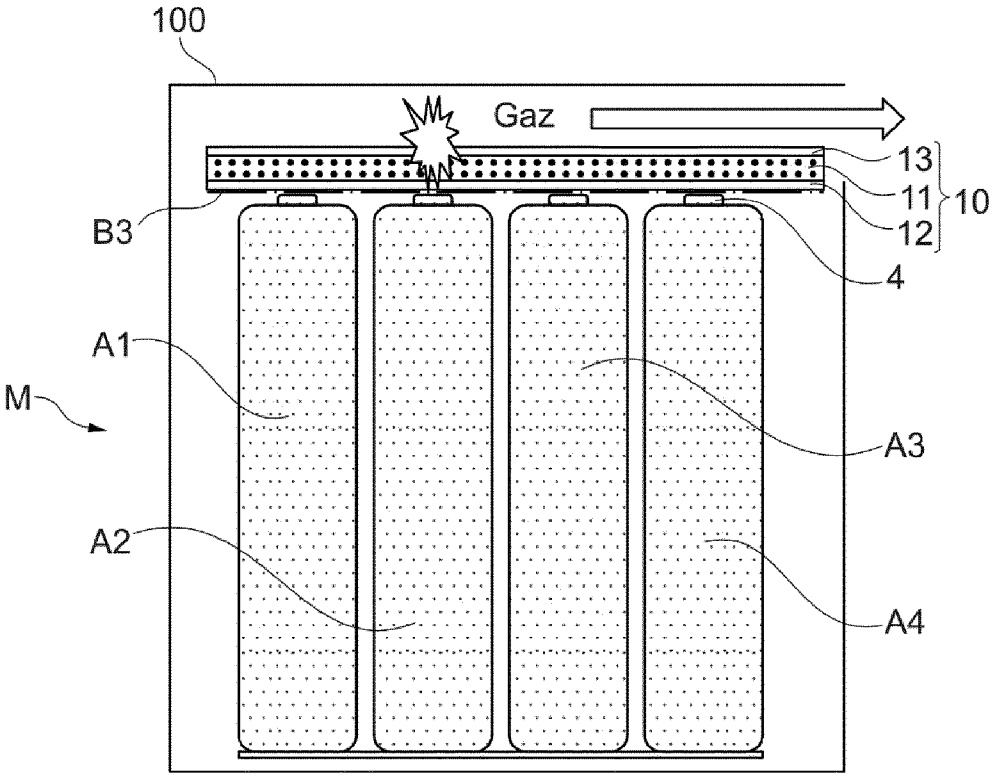

Fig. 7

[Fig 7A]

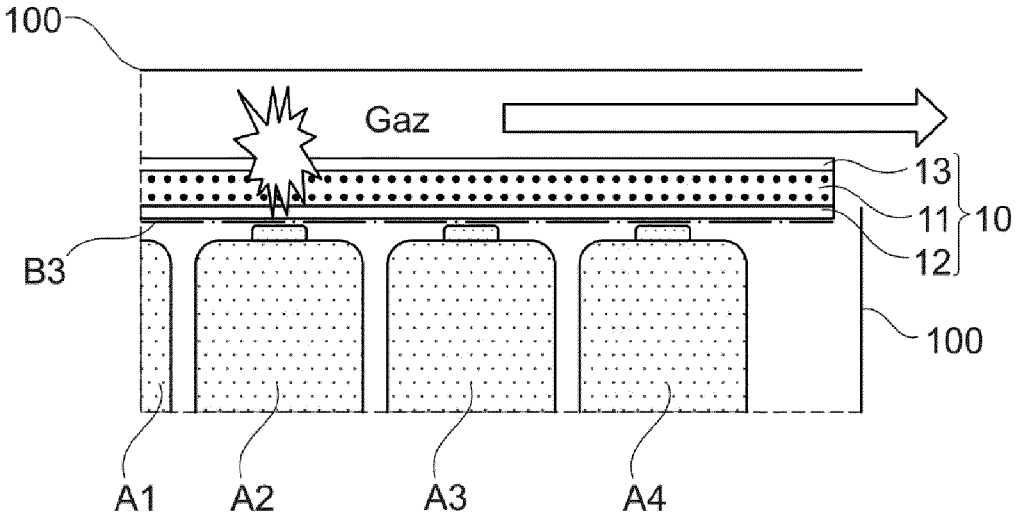

Fig. 7A

[Fig 8]

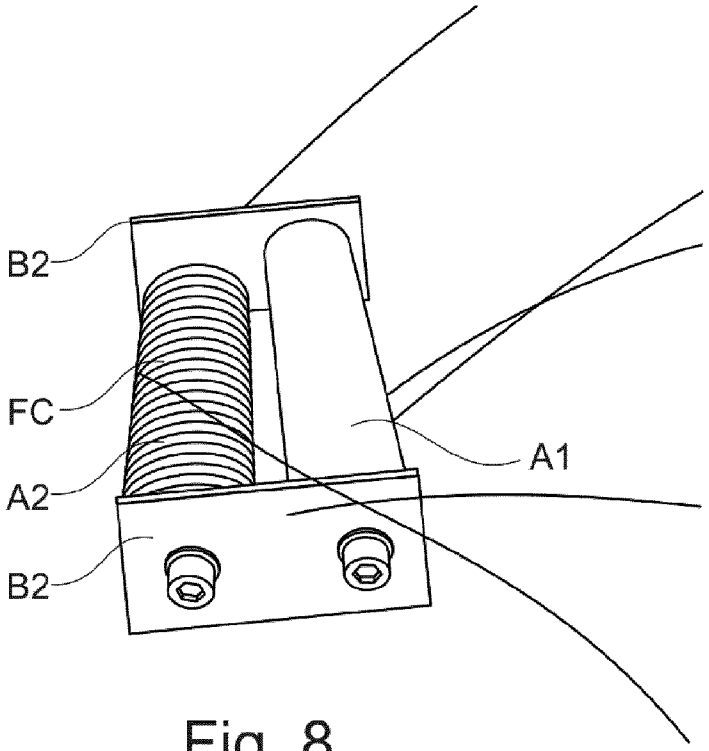

Fig. 8

[Fig 9]

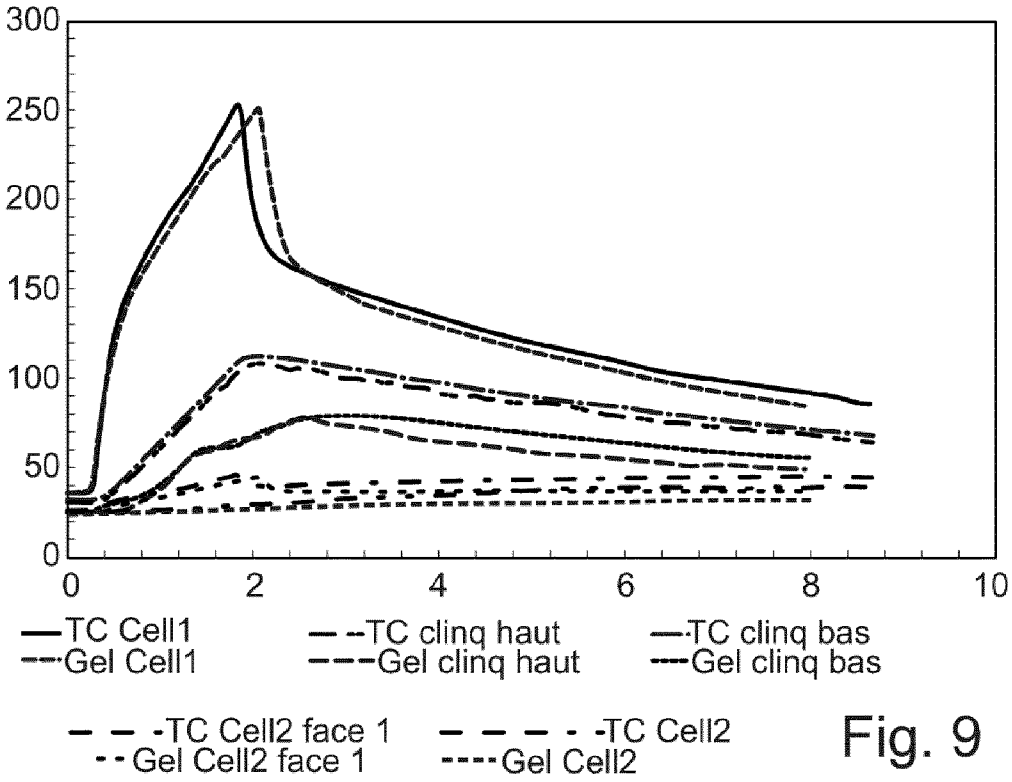

Fig. 9

[Fig 10]

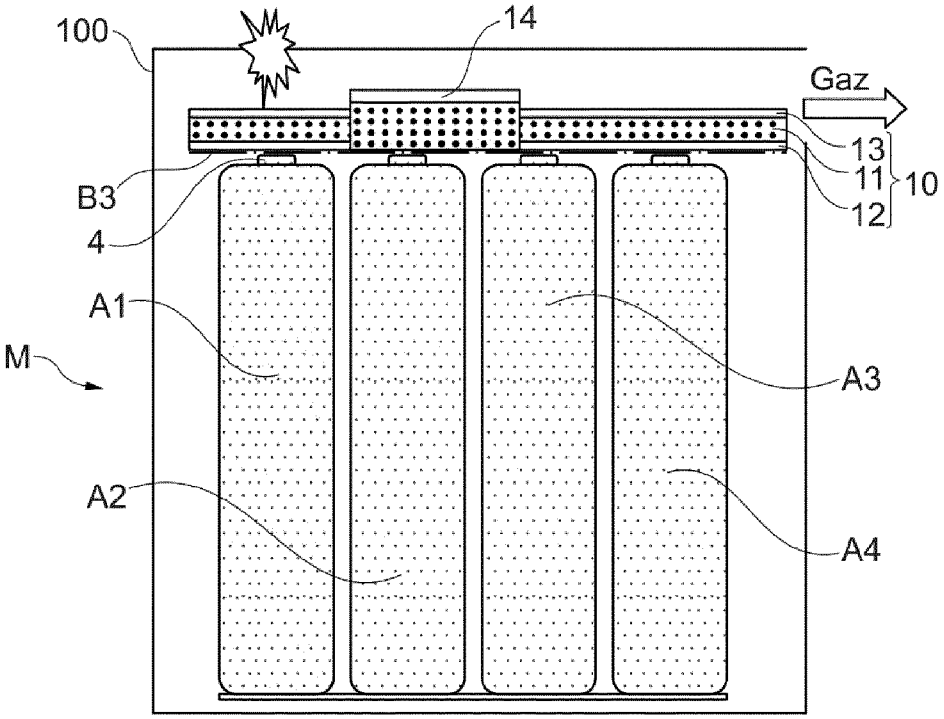

Fig. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2021/080412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/28(2006.01)i; ***B32B 27/32***(2006.01)i; ***H01M 10/60***(2014.01)i; ***H01M 50/522***(2021.01)i; ***H01M 50/524***(2021.01)i; ***H01M 50/526***(2021.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B; H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2020257569 A1 (ALL CELL TECH LLC [US]) 24 December 2020 (2020-12-24) figures 3-6 claims page 1, line 4 - line 6 page 4, line 22 - page 6, line 30	1-18
X	US 2010028758 A1 (EAVES STEPHEN S [US] ET AL) 04 February 2010 (2010-02-04) paragraphs [0002], [0020], [0021], [0029] claims figures	1-18
X	US 2014224465 A1 (ANDRASI ET AL.) 14 August 2014 (2014-08-14) paragraphs [0004], [0021] - [0026], [0064] figures claims	1-18

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 January 2022	**17 January 2022**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Mazet, Jean-François** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2021/080412

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 206422120 U (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECH CO LTD) 18 August 2017 (2017-08-18) abstract figures claims	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2021/080412

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020257569	A1	24 December 2020	US	2020403201	A1	24 December 2020
				WO	2020257569	A1	24 December 2020
US	2010028758	A1	04 February 2010	BR	PI0916870	A2	07 February 2017
				EP	2319156	A1	11 May 2011
				US	2010028758	A1	04 February 2010
				WO	2010017169	A1	11 February 2010
US	2014224465	A1	14 August 2014	NONE			
CN	206422120	U	18 August 2017	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2021/080412

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B32B27/28 B32B27/32 H01M10/60 H01M50/522 H01M50/524
H01M50/526

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

B32B H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	WO 2020/257569 A1 (ALL CELL TECH LLC [US]) 24 décembre 2020 (2020-12-24) figures 3-6 revendications page 1, ligne 4 - ligne 6 page 4, ligne 22 - page 6, ligne 30 -----	1-18
X	US 2010/028758 A1 (EAVES STEPHEN S [US] ET AL) 4 février 2010 (2010-02-04) alinéas [0002], [0020], [0021], [0029] revendications figures -----	1-18
X	US 2014/224465 A1 (ANDRASI ET AL.) 14 août 2014 (2014-08-14) alinéas [0004], [0021] - [0026], [0064] figures revendications -----	1-18
	-/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
5 janvier 2022	17/01/2022
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Mazet, Jean-François

2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2021/080412

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CN 206 422 120 U (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECH CO LTD) 18 août 2017 (2017-08-18) abrégé figures revendications -----	1-18

2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2021/080412

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2020257569 A1	24-12-2020	US 2020403201 A1	24-12-2020
		WO 2020257569 A1	24-12-2020
US 2010028758 A1	04-02-2010	BR PI0916870 A2	07-02-2017
		EP 2319156 A1	11-05-2011
		US 2010028758 A1	04-02-2010
		WO 2010017169 A1	11-02-2010
US 2014224465 A1	14-08-2014	AUCUN	
CN 206422120 U	18-08-2017	AUCUN	