

⑤④ CELLULE SPÉCIFIQUE DE BATTERIE AU LITHIUM ET MODULE COMPRENANT UN
ENSEMBLE DE CES CELLULES.

②② Date de dépôt : 04.07.19.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement public — FR.

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

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 10.12.21 Bulletin 21/49.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

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

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

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.



Description

Titre de l'invention : CELLULE SPÉCIFIQUE DE BATTERIE AU LITHIUM ET MODULE COMPRENANT UN ENSEMBLE DE CES CELLULES

Domaine technique

- [0001] La présente invention a trait à une cellule spécifique de batterie au lithium (plus spécifiquement, batterie lithium-ion), comprenant des moyens pour assurer la sécurité de celle-ci, notamment lors du déclenchement d'un phénomène d'emballement thermique.
- [0002] La présente invention a trait également à un module comprenant au moins deux de ces cellules.
- [0003] Le domaine général de l'invention peut être ainsi défini comme étant celui des batteries au lithium et des problèmes de sécurité inhérents à un défaut de fonctionnement de celle-ci.
- [0004] Les batteries au lithium, telles que les batteries lithium-ion, sont de plus en plus utilisées comme source d'énergie autonome, en particulier, dans les équipements électroniques portables (tels que les téléphones mobiles, les ordinateurs portables, l'outillage), où elles remplacent progressivement les batteries nickel-cadmium (NiCd) et nickel-hydrure métallique (NiMH). Elles sont également très utilisées pour fournir l'alimentation en énergie nécessaire aux nouvelles microapplications, telles que les cartes à puce, les capteurs ou autres systèmes électromécaniques.
- [0005] D'un point de vue fonctionnel, les batteries lithium-ion fonctionnent sur le principe de l'intercalation-désintercalation d'ions lithium au sein de matériaux constitutifs des électrodes des cellules électrochimiques de la batterie, ces matériaux pouvant être qualifiés de matériaux actifs.
- [0006] Plus précisément, la réaction à l'origine de la production de courant (c'est-à-dire lorsque la batterie est en mode de décharge) met en jeu le transfert, par l'intermédiaire d'un électrolyte conducteur d'ions lithium, de cations lithium provenant d'une électrode négative qui viennent s'intercaler dans le réseau accepteur (ou matériau actif) de l'électrode positive, tandis que des électrons issus de la réaction à l'électrode négative vont alimenter le circuit extérieur auquel sont reliées les électrode positive et négative.
- [0007] Au cours de la vie d'une batterie au lithium, différents événements, dit événements précurseurs, peuvent être à l'origine d'un échauffement localisé (lié notamment au passage d'un courant important dans une section localisée de la batterie).
- [0008] Ces événements précurseurs peuvent être liés à :
- [0009] -des événements internes associés à l'état de la batterie à un instant donné, tels qu'un

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

- [0010] -des évènements externes liés à l'environnement, dans lequel se trouve la batterie, tels que l'exposition à une température externe élevée ; un incendie ; une contrainte mécanique exercée sur la batterie engendrant une déformation voire un écrasement de celle-ci ; un court-circuit externe.
- [0011] Ces évènements précurseurs peuvent être à l'origine de l'activation de réactions exothermiques de dégradation qui vont engendrer progressivement de nouvelles montées en température de plus en plus importantes, jusqu'à générer un phénomène d'emballement thermique, lequel peut se manifester sous différentes formes pouvant aller d'un simple dégazage, à la production de fumées jusqu'au déclenchement d'un feu voire d'une explosion pouvant s'accompagner de projections.
- [0012] Plus spécifiquement, dans la mise en place d'un phénomène d'emballement thermique, ces réactions exothermiques de dégradation peuvent être, de manière chronologique, les suivantes :
- [0013] -une réaction de dégradation de couche située à l'interface de l'électrode négative et de l'électrolyte (cette couche étant dénommée SEI pour « *Solid Electrolyte Interface* »), cette réaction exothermique se produisant à des températures se situant aux alentours de 100°C et dégageant une énergie de l'ordre de 150 J/g ;
- [0014] -une réaction de décomposition de l'électrolyte pouvant dégager une énergie de l'ordre 250 J/g ;
- [0015] -une réaction de décomposition de l'électrode négative accélérée par la dégradation de la SEI qui ne peut plus assurer son rôle de passivation, cette réaction pouvant générer une énergie de l'ordre de 350 J/g ;
- [0016] -une réaction de l'électrode positive avec le ou les solvants d'électrolyte, cette réaction pouvant générer de l'oxygène (issu de la réaction du matériau actif de l'électrode positive avec l'électrolyte), qui, à son tour, peut provoquer l'oxydation du ou des solvants d'électrolyte, ces réactions pouvant engendrer une énergie allant de 450 à 600 J/g.
- [0017] Qui plus est, les réactions impliquant les électrodes ont tendance à devenir de plus en plus exothermiques, compte tenu de la tendance des fabricants de batteries à tendre vers une augmentation constante de l'énergie délivrée par les batteries, ce qui traduit par un choix de matériaux actifs d'électrode susceptibles de générer, en cas de dégradation, une énergie très importante pouvant conduire rapidement à un emballement thermique.
- [0018] Enfin, le problème d'emballement thermique se pose avec d'autant plus d'acuité,

lorsque les batteries au lithium se présentent sous forme de modules comprenant un ensemble de cellules de batterie (chaque cellule comprenant une électrode positive, une électrode négative disposées de part et d'autre d'un électrolyte, l'ensemble étant protégé par une gaine extérieure ou godet) reliées entre elles et disposées de façon suffisamment proche, cette proximité pouvant avoir pour conséquence que l'emballement thermique d'une cellule peut se propager d'une cellule à l'autre.

- [0019] Pour éviter la mise en œuvre de ces réactions qui peuvent aboutir à un phénomène d'emballement thermique, des travaux de recherche se sont focalisés sur la maîtrise de la sécurité des batteries au lithium en proposant d'intégrer dans ces batteries des dispositifs préventifs, tels que :
- [0020] -un dispositif d'interruption de courant, qui interrompt le passage de courant et les surchauffes associées éventuels, lorsque la pression de gaz dans la cellule dépasse des valeurs limites définies et au-delà desquelles un phénomène d'emballement thermique peut intervenir ;
- [0021] -un dispositif d'arrêt dit de « coupe circuit », qui permet de stopper le passage de courants, lorsque ceux-ci sont trop élevés ;
- [0022] -un dispositif de soupape ou d'évent, qui s'ouvre dès que la pression augmente de manière anormalement élevée et dépasse une pression critique spécifiée, de sorte à éviter l'explosion de la batterie.
- [0023] Au vu de ce qui existe déjà, les auteurs de la présente invention se sont fixé pour objectif de concevoir de nouvelles cellules de batterie au lithium, qui comportent, en leur sein, des moyens pour stopper les réactions en chaîne pouvant conduire à un emballement thermique et qui permettent, en conditions normales de fonctionnement, d'assurer un bon échange thermique avec le milieu ambiant et ainsi un refroidissement optimum.
- [0024] Les auteurs de la présente invention se sont fixé également pour objectif de concevoir des modules comprenant au moins un ensemble de cellules susmentionné et qui permettent également de stopper des réactions en chaîne pouvant conduire à un emballement thermique et, en conditions normales de fonctionnement, d'assurer un bon échange thermique entre les cellules et le milieu ambiant et ainsi un refroidissement optimum.

Exposé de l'invention

- [0025] Ainsi, l'invention a trait à une cellule pour batterie au lithium comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte disposé entre ladite électrode négative et ladite électrode positive, l'ensemble formé par l'électrode négative, l'électrode positive et l'électrolyte étant disposé dans une gaine extérieure, caractérisée en ce que la gaine extérieure comprend un matériau thermiquement ex-

pansible et/ou est revêtue, sur tout ou partie de sa surface externe, d'une couche comprenant un matériau thermiquement expansible.

[0026] Avant d'entrer plus en détail dans l'exposé de l'invention, nous précisons les définitions suivantes.

[0027] Par électrode positive, il est entendu, dans ce qui précède et ce qui suit, l'électrode qui fait office de cathode, quand la batterie débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office d'anode lorsque la batterie est en processus de charge.

[0028] Par électrode négative, il est entendu, dans ce qui précède et ce qui suit, l'électrode qui fait office d'anode, quand la batterie débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office de cathode, lorsque la batterie est en processus de charge.

[0029] Par gaine extérieure, il est entendu, dans ce qui précède et ce qui suit, une gaine qui permet d'encapsuler les éléments actifs de la cellule (à savoir, l'électrode positive, l'électrode négative et l'électrolyte) et qui protège ainsi ces éléments actifs de l'environnement extérieur.

[0030] Avec une cellule répondant aux modalités de l'invention, en cas d'augmentation importante de la température, le matériau expansible thermiquement va subir une augmentation de volume, ce qui va contribuer à l'isolation thermique de la cellule et empêcher ainsi la propagation éventuelle d'un phénomène d'emballement thermique à l'environnement de la cellule.

[0031] En parallèle, lors d'un fonctionnement normal, pour assurer un refroidissement optimum, il est important d'assurer un bon échange thermique entre la cellule et son environnement, la présence du matériau expansible thermiquement permettant un mode de refroidissement par convection naturelle identique à un séparateur diélectrique standard (qui ne comporte pas de matériau expansible thermiquement).

[0032] Ainsi, selon l'invention, la cellule comporte, dans sa gaine extérieure, un matériau expansible thermiquement et/ou comporte, sur tout ou partie de la surface externe de sa gaine extérieure, une couche comprenant un matériau expansible thermiquement, ce qui couvre les cas de figure suivants :

[0033] -la gaine extérieure comprend, voire est constituée exclusivement d'un matériau expansible thermiquement ; et/ou

[0034] -la gaine extérieure comprend, sur tout ou partie de sa surface externe, une couche comprenant, voire constituée exclusivement de, un matériau expansible thermiquement.

[0035] Le matériau expansible thermiquement peut être un matériau carboné comprenant au moins un agent thermique d'expansion, tel qu'un matériau carboné graphitique expansible thermiquement et/ou peut consister en un ou des objets creux, tel qu'un ou des

objets creux comprenant un ou plusieurs polymères expansibles thermiquement.

[0036] A titre d'exemple, une cellule spécifique à géométrie cylindrique est représentée sur la figure 1, en vue latérale et en coupe transversale, illustrant une couche de matériau expansible thermiquement 1 déposée sur la gaine extérieure 3.

[0037] Comme matériau carboné graphitique expansible thermiquement, il peut être fait mention d'un graphite comprenant au moins un agent d'expansion thermique intercalé entre les feuillets dudit graphite, ledit agent d'expansion thermique pouvant être un agent liquide ou solide apte à passer à l'état gazeux sous l'effet d'une augmentation de température, le passage à l'état gazeux se matérialisant par une augmentation de volume de l'agent d'expansion thermique, la pression générée par cette augmentation de volume engendrant une augmentation de distance entre les feuillets constitutifs du graphite, le gonflement résultant du graphite pouvant aller jusqu'à 300 fois sa dimension initiale.

[0038] L'agent d'expansion thermique peut être, plus spécifiquement, un agent d'intercalation du graphite, tel qu'une solution d'acide sulfurique comprenant des ions HSO_4^- , le graphite comprenant une telle solution étant obtenu par réaction d'un graphite non intercalé en présence d'un oxydant (par exemple, O_2) et d'acide sulfurique (H_2SO_4).

[0039] Des graphites répondant à ces spécificités peuvent être ceux commercialisés par la société Asbury.

[0040] Concernant les objets creux, il s'entend, classiquement, au sens de l'invention, des objets comprenant une enveloppe externe comprenant un ou plusieurs polymères thermiquement expansibles, cette enveloppe délimitant au moins une cavité comprenant un ou plusieurs gaz (par exemple, de l'air).

[0041] Les objets creux peuvent adopter différentes formes, telles qu'une forme sphérique, une forme ovoïde, une forme oblongue et avantageusement, peuvent se présenter sous forme de sphères et, encore plus spécifiquement, de microsphères pouvant présenter un diamètre externe pouvant aller de 10 μm à 200 μm et une épaisseur de paroi pouvant aller de 1 μm à 10 μm (étant entendu que ces dimensions sont celles des objets creux avant expansion thermique). Des microsphères adaptées à la mise en œuvre de l'invention peuvent être celles disponibles auprès de la société Akzonobel.

[0042] Les objets creux, tels que des sphères voire des microsphères, comprennent, avantageusement, un ou plusieurs polymères thermiquement expansibles, ce ou ces polymères thermiquement expansibles étant avantageusement des polymères thermostables.

[0043] Plus spécifiquement, le ou les polymères thermiquement expansibles entrant dans la constitution des objets creux peuvent être des polymères pouvant résulter de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères choisis parmi :

- [0044] -les monomères éthyléniques, tels que l'éthylène ;
- [0045] -les monomères acrylates, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle ;
- [0046] -les monomères méthacrylates, tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle ;
- [0047] -les monomères halogénures de vinyle, tels que le chlorure de vinyle ;
- [0048] -les monomères halogénures de vinylidène, tels que le chlorure de vinylidène ;
- [0049] -les monomères esters vinyliques, tels que l'acétate de vinyle ;
- [0050] -les monomères styréniques éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou un groupe alkyle, tels que le styrène, l' α -méthylstyrène ;
- [0051] -les monomères diéniques, tels que le butadiène, l'isoprène et le chloroprène ;
- [0052] -les monomères nitriles, tels que l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l' α -chloroacrylonitrile, l' α -éthoxyacrylonitrile, le fumaronitrile ou le crotonitrile ; et
- [0053] -les mélanges de ceux-ci.
- [0054] Plus spécifiquement, le ou les polymères thermiquement expansibles peuvent être, avantageusement, des polymères résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les monomères éthyléniques, les monomères nitriles, les monomères méthacrylates et les mélanges de ceux-ci.
- [0055] En sus ou du ou des monomères listés plus haut, le ou les polymères thermiquement expansibles peuvent être issus de la polymérisation de monomères réticulants, c'est-à-dire comprenant au moins deux groupes polymérisables, tels que des monomères divinyliques (par exemple, le divinylbenzène), des monomères di(méth)acrylates (par exemple, le di(méth)acrylate d'éthylèneglycol).
- [0056] En particulier, les objets creux peuvent consister en des sphères (et, plus spécifiquement, des microsphères) en polyéthylène.
- [0057] Comme mentionné ci-dessus, la gaine extérieure peut comprendre, en sein, le matériau expansible thermiquement.
- [0058] Selon ce mode de réalisation, la gaine extérieure peut être réalisée directement par impression, sur l'ensemble formé par l'électrode négative, l'électrode positive et l'électrolyte, d'une composition comprenant le matériau expansible thermiquement. Ce mode de réalisation permet un gain en masse de la cellule, la gaine extérieure ne servant plus de support pour le matériau expansible thermiquement mais intégrant directement celui-ci.
- [0059] En variante, la gaine extérieure peut être revêtue, sur tout ou partie de sa surface externe, d'une couche comprenant le matériau expansible thermiquement.
- [0060] La couche comprenant un matériau expansible thermiquement peut se présenter sous différentes formes.
- [0061] Selon une première variante, la couche peut se présenter sous forme d'une couche constituée exclusivement du matériau expansible thermiquement ou sous forme d'une

couche comprenant un matériau composite comprenant une matrice organique (telle qu'une matrice polymérique) comprenant au moins un liant organique (tel qu'au moins un liant polymérique) et dans laquelle le matériau expansible thermiquement est dispersé (ce matériau formant ainsi une charge dispersée dans la matrice organique).

- [0062] Plus spécifiquement, le cas échéant, le matériau composite peut comprendre de 20 à 80% massique du matériau expansible thermiquement par rapport à la masse totale du matériau composite, le reste étant composé du ou des liants organiques.
- [0063] Le ou les liants organiques peuvent être, en particulier, des liants polymériques, tels que :
- [0064] *les (co)polymères fluorés, tels qu'un polytétrafluoroéthylène (connu sous l'abréviation PTFE), un polyfluorure de vinylidène (connu sous l'abréviation PVDF), un poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropène) (connu sous l'abréviation PVDF-HFP) ;
- [0065] *les polymères élastomères, tels qu'un copolymère styrène-butadiène (connu sous l'abréviation SBR), un copolymère éthylène-propylène-monomère diénique (connu sous l'abréviation EPDM) ;
- [0066] *les polymères de la famille des alcools polyvinyliques ;
- [0067] *les polymères cellulosiques (par exemple, sous forme de fibres), tel qu'une carboxyméthylcellulose (connue sous l'abréviation CMC), une méthylcellulose (connue sous l'abréviation MC) ;
- [0068] *les polymères de la famille des poly(méth)acrylates, tels qu'un polyméthacrylate de méthyle (connu sous l'abréviation PMMA) ; et
- [0069] *les mélanges de ceux-ci.
- [0070] Selon ce premier mode de réalisation, le matériau composite susmentionné peut être obtenu par extrusion.
- [0071] Selon une deuxième variante, la couche comprenant un matériau expansible thermiquement peut se présenter :
- [0072] -sous forme d'un substrat, par exemple, une feuille polymérique, à la surface duquel est déposée une couche composée exclusivement du matériau expansible thermiquement ou une couche comprenant un matériau composite comprenant une matrice organique (telle qu'une matrice polymérique) comprenant au moins un liant organique (tel qu'au moins un liant polymérique) et dans laquelle le matériau expansible thermiquement est dispersé (ce matériau formant ainsi une charge dispersée dans la matrice organique) ; ou
- [0073] -sous forme d'un substrat, par exemple, une feuille de papier, imprégné par un matériau composite comprenant une matrice organique (telle qu'une matrice polymérique) comprenant au moins un liant organique (tel qu'au moins un liant polymérique) et dans laquelle le matériau expansible thermiquement est dispersé (ce

matériau formant ainsi une charge dispersée dans la matrice organique).

- [0074] Dans ce cas, le contact entre le matériau expansible thermiquement ou le matériau composite comprenant un matériau expansible thermiquement et la surface externe de la gaine extérieure se faisant, avantageusement, *via* le substrat.
- [0075] Les caractéristiques du matériau composite peuvent être similaires à celles déjà définies dans le cadre de la première variante.
- [0076] Le matériau composite peut être obtenu par dépôt, sur un support, d'une encre comprenant les ingrédients du matériau composite, cette solution étant privilégiée par rapport à la première variante pouvant impliquer une extrusion, car la fabrication du matériau composite par extrusion implique une température trop importante, qui pourrait entraîner une expansion du matériau expansible thermiquement.
- [0077] Avantageusement, quel que soit le mode de réalisation, le matériau comprenant un matériau expansible thermiquement assure une fonction diélectrique.
- [0078] Les cellules de l'invention peuvent présenter une géométrie cylindrique.
- [0079] En outre, dans les cellules de l'invention, l'électrolyte, plus spécifiquement, lorsqu'il est liquide, est avantageusement confiné dans un séparateur disposé entre l'électrode positive et l'électrode négative, qui permet, en outre, outre une séparation physique entre celles-ci.
- [0080] Ce séparateur est, avantageusement, en un matériau poreux apte à accueillir dans sa porosité l'électrolyte liquide.
- [0081] Ce séparateur peut consister en une membrane en un matériau choisi parmi les fibres de verre (et plus, spécifiquement, un non-tissé de fibres de verre), un matériau polymérique, tel qu'un polytéréphtalate (comme un polytéréphtalate d'éthylène, connu sous l'abréviation PET), une polyoléfine (par exemple, un polyéthylène, un polypropylène), un polyalcool vinylique, un polyamide, un polytétrafluoroéthylène (connu sous l'abréviation PTFE), un polychlorure de vinyle (connu sous l'abréviation PVC), un polyfluorure de vinylidène (connu sous l'abréviation PVDF). Le séparateur peut présenter une épaisseur allant de 5 à 300 μm .
- [0082] L'électrolyte présent dans les cellules de l'invention est, en particulier, un électrolyte liquide, tel qu'un électrolyte comprenant au moins un solvant organique et au moins un sel conducteur d'ions, tel qu'un sel de lithium.
- [0083] A titre d'exemples de sel de lithium, on peut citer LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiRfSO_3 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiN(RfSO}_2)_2$, Rf étant choisi parmi F ou un groupe perfluoroalkyle comportant de 1 à 8 atomes de carbone, du trifluorométhanesulfonylimidure de lithium (connu sous l'abréviation LiTFSI), du *bis*(oxalato)borate de lithium (connu sous l'abréviation LiBOB), du *bis*(perfluoréthylsulfonyl)imidure de lithium (également connu sous l'abréviation LiBETI), du fluoroalkylphosphate de lithium (connu sous l'abréviation LiFAP).

- [0084] A titre d'exemples de solvants organiques susceptibles d'entrer dans la constitution de l'électrolyte susmentionné, on peut citer les solvants carbonates, tels que les solvants carbonates cycliques, les solvants carbonates linéaires et les mélanges de ceux-ci.
- [0085] A titre d'exemples de solvants carbonates cycliques, on peut citer le carbonate d'éthylène (symbolisé par l'abréviation EC), le carbone de propylène (symbolisé par l'abréviation PC).
- [0086] A titre d'exemples de solvants carbonates linéaires, on peut citer le carbonate de diméthyle ou le carbonate de diéthyle (symbolisé par l'abréviation DEC), le carbonate de diméthyle (symbolisé par l'abréviation DMC), le carbonate d'éthylméthyle (symbolisé par l'abréviation EMC).
- [0087] L'électrode négative comprend, classiquement, comme matériau actif d'électrode, un matériau apte à insérer, de manière réversible, du lithium.
- [0088] En particulier, le matériau actif d'électrode négative peut être :
- [0089] -un matériau carboné, tel que du carbone dur (connu sous l'appellation anglo-saxonne « *hard carbon* »), du graphite naturel ou du graphite artificiel ;
- [0090] -du lithium métallique ou un matériau apte à former un alliage avec le lithium, tel que le silicium, l'étain ; ou
- [0091] -un oxyde mixte de lithium, tel que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou LiTiO_2 .
- [0092] Notamment lorsqu'elle n'est pas en lithium métallique, l'électrode négative peut comprendre un liant organique, tel qu'un liant polymérique, tel que du polyfluorure de vinylidène (PVDF), un mélange carboxyméthylcellulose avec un latex du type styrène et/ou acrylique ainsi que un ou plusieurs additifs conducteurs de l'électricité, qui peuvent être des matériaux carbonés, comme du noir de carbone. Qui plus est, l'électrode négative peut se présenter, d'un point de vue structural sous forme d'un matériau composite comprenant une matrice en liant(s) organique(s) au sein de laquelle sont dispersées des charges constituées par le matériau actif (se présentant, par exemple, sous forme particulaire) et éventuellement le ou les additifs conducteurs de l'électricité, ledit matériau composite pouvant être déposé sur un collecteur de courant.
- [0093] L'électrode négative peut être également associée à un collecteur de courant métallique, tel qu'un collecteur de courant en cuivre. Ceci signifie, en d'autres termes, qu'elle est directement en contact avec ce collecteur, pour permettre l'acheminement du courant électrique vers l'extérieur de la cellule électrochimique. Le collecteur de courant peut se présenter sous forme d'un feuillard en cuivre. L'électrode négative, quant à elle, peut se présenter sous forme d'une couche enduite sur le collecteur de courant.
- [0094] L'électrode positive comprend, classiquement, un matériau actif, c'est-à-dire un matériau apte à intervenir dans les réactions d'insertion et de désinsertion se produisant

lors du fonctionnement de la batterie.

- [0095] En particulier, le matériau actif de l'électrode positive peut être un matériau du type oxyde lithié comprenant au moins un élément métallique de transition, du type phosphate lithié comprenant au moins un élément métallique de transition, du type silicate lithié comprenant au moins un élément métallique de transition ou du type borate lithié comprenant au moins un élément métallique de transition.
- [0096] Comme exemples de composés oxydes lithiés comprenant au moins un élément métallique de transition, on peut citer des oxydes simples ou des oxydes mixtes (c'est-à-dire des oxydes comprenant plusieurs éléments métalliques de transition distincts) comprenant au moins un élément métallique de transition, tels que des oxydes comprenant du nickel, du cobalt, du manganèse et/ou de l'aluminium (ces oxydes pouvant être des oxydes mixtes).
- [0097] Plus spécifiquement, comme oxydes mixtes comprenant du nickel, du cobalt, du manganèse et/ou de l'aluminium, on peut citer les composés de formule suivante :
- [0098] LiM^2O_2
- [0099] dans laquelle M^2 est un élément choisi parmi Ni, Co, Mn, Al et les mélanges de ceux-ci.
- [0100] A titre d'exemples de tels oxydes, on peut citer les oxydes lithiés LiCoO_2 , LiNiO_2 et les oxydes mixtes $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ (tel que $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ou $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (connu également sous la dénomination NMC), $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ (tel que $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$ connu également sous la dénomination NCA) ou $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})\text{O}_2$, les oxydes dits riches en lithium $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$, x étant supérieur à 0.
- [0101] Comme exemples de composés phosphates lithiés comprenant au moins un élément métallique de transition, on peut citer les composés de formule LiM^1PO_4 , dans laquelle M^1 est choisi parmi Fe, Mn, Ni, Co et les mélanges de ceux-ci, tel que LiFePO_4 .
- [0102] Comme exemples de composés silicates lithiés comprenant au moins un élément métallique de transition, on peut citer les composés de formule $\text{Li}_2\text{M}^1\text{SiO}_4$, dans laquelle M^1 est choisi parmi Fe, Mn, Co et les mélanges de ceux-ci.
- [0103] Comme exemples de composés borates lithiés comprenant au moins un élément métallique de transition, on peut citer les composés de formule LiM^1BO_3 , dans laquelle M^1 est choisi parmi Fe, Mn, Co et les mélanges de ceux-ci.
- [0104] Au même titre que pour l'électrode négative, l'électrode positive peut comprendre également au moins un liant organique tel qu'un liant polymérique, comme du polyfluorure de vinylidène (PVDF), un mélange carboxyméthylcellulose avec un latex du type styrène et/ou acrylique ainsi qu'au moins un additif conducteur de l'électricité, qui peut être des matériaux carbonés, comme du noir de carbone. Qui plus est, l'électrode positive peut se présenter, d'un point de vue structural, comme un matériau composite comprenant une matrice en liant(s) organique(s) au sein de laquelle sont

- dispersées des charges constituées par le matériau actif (se présentant, par exemple, sous forme particulaire) et éventuellement le ou les additifs conducteurs de l'électricité
- [0105] L'électrode positive peut être associée, selon l'invention, à un collecteur de courant, par exemple, en aluminium, ce qui signifie, en d'autres termes, qu'elle est directement en contact avec ce collecteur, pour permettre l'acheminement du courant électrique vers l'extérieur de la cellule électrochimique. Le collecteur de courant peut se présenter sous forme d'un feuillard en aluminium. L'électrode positive, quant à elle, peut se présenter sous forme d'une couche enduite sur le collecteur de courant.
- [0106] En outre, les cellules de l'invention peuvent comprendre un matériau apte à réfléchir un rayonnement thermique, lequel peut être, en particulier, disposé sur la gaine extérieure, lorsque celle-ci comprend le matériau expansible thermiquement, ou sur la couche comprenant le matériau expansible thermiquement.
- [0107] Le matériau apte à réfléchir un rayonnement thermique peut être, en particulier, un matériau apte à réfléchir les rayons infrarouges, tel qu'un métal comme l'aluminium.
- [0108] Ainsi, en cas d'emballement thermique, le matériau expansible thermiquement permet d'isoler thermiquement la cellule et grâce au matériau apte à réfléchir un rayonnement thermique, la cellule peut être protégée d'un rayonnement provenant d'un feu ou d'un point chaud.
- [0109] Enfin, l'invention a également trait à un module de batterie au lithium comprenant un ensemble de cellules électrochimiques, dont au moins une des cellules est telle que définie ci-dessus.
- [0110] Plus spécifiquement, l'ensemble des cellules du module peuvent être des cellules conformes aux spécificités des cellules de l'invention.
- [0111] Les caractéristiques spécifiques de cellule déjà définies plus haut sont également valables pour les modules.
- [0112] Avec un module répondant aux spécificités de l'invention, en cas d'augmentation importante de la température au niveau de la ou des cellules conformes à l'invention, le matériau expansible thermiquement va subir une augmentation de volume, ce qui va contribuer à l'isolation thermique de cette ou ces cellules soumises à cette augmentation de température et empêcher ainsi la propagation éventuelle d'un phénomène d'emballement thermique au sein du module.
- [0113] En parallèle, lors d'un fonctionnement normal, pour assurer un refroidissement optimum, il est important d'assurer un bon échange thermique entre les cellules et le milieu ambiant, la présence du matériau expansible thermiquement permettant un mode de refroidissement par convection naturelle identique à un séparateur standard (qui ne comporte pas de matériau expansible thermiquement).
- [0114] En outre, les cellules du module peuvent, pour tout ou partie d'entre elles, comprendre un matériau apte à réfléchir un rayonnement thermique, lequel étant

disposé sur la gaine extérieure, lorsque celle-ci comprend le matériau expansible thermiquement, ou sur la couche comprenant le matériau expansible thermiquement.

- [0115] Le matériau apte à réfléchir un rayonnement thermique peut être, en particulier, un matériau apte à réfléchir les rayons infrarouges, tel qu'un métal comme l'aluminium.
- [0116] Ainsi, en cas d'emballage thermique d'une cellule, le matériau expansible thermiquement permet d'isoler thermiquement cette cellule des autres cellules, la ou les cellules comprenant également un matériau apte à réfléchir un rayonnement thermique pouvant être protégées du rayonnement provenant d'un feu ou d'un point chaud extérieur ou intérieur au module.
- [0117] Plus spécifiquement, les cellules du module peuvent présenter une géométrie cylindrique et être disposées parallèlement les unes aux autres et, plus spécifiquement, selon un arrangement matriciel, c'est-à-dire un arrangement selon lequel les cellules forment un arrangement comprenant plusieurs lignes et plusieurs colonnes, comme cela est illustré en coupe transversale, sur la figure 2 jointe en annexe, le module 5 comportant dans ce cas particulier 4 lignes et 6 colonnes de cellules 7.
- [0118] Ce même module est également illustré sur la figure 3 jointe en annexe mais selon un état différent, à savoir un état où un échauffement local est intervenu, cet état étant illustré par une expansion thermique de la couche déposée à la surface de la cellule numérotée 9 sur cette figure.
- [0119] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront du complément de description qui suit qui se rapporte à un exemple de préparation d'un module conforme à l'invention.
- [0120] Bien entendu, ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'invention et n'en constitue en aucun cas une limitation.

Brève description des dessins

- [0121] [fig.1], déjà commentée, illustre une cellule conforme à l'invention.
- [0122] [fig.2] et
- [0123] [fig.3], déjà commentées, illustrent un module conforme à l'invention selon deux états différents.

[0124] EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

[0125] EXEMPLE 1

- [0126] Le présent exemple illustre la réalisation, selon deux variantes, d'une couche comprenant un matériau thermiquement expansible sur la gaine extérieure d'une cellule de batterie au lithium.
- [0127] Selon une première variante, il est réalisé une couche en un matériau composite déposée sur un support consistant en un film plastique diélectrique (ce film étant en po-

lytéréphtalate d'éthylène), cette couche étant obtenue par dépôt sur le support d'une encre obtenue préalablement :

- [0128] - par mise en contact de graphite thermiquement expansible (8g), de carboxyméthyl-cellulose (20 g) et d'eau (15 g) ;
- [0129] -par dispersion des ingrédients ainsi mis en contact au moyen d'un dispermat® à 2000 tours/min pendant 15 minutes.
- [0130] La couche ainsi déposée, de préférence, par enduction à la racle, est ensuite séchée à une température inférieure à 90°C.
- [0131] A l'issue du séchage, elle présente une épaisseur de 100 µm.
- [0132] Selon une deuxième variante, il est réalisé une couche en matériau composite imprégnant un support consistant en un papier de grammage 80 g/m², cette couche étant obtenue par imprégnation du support au moyen d'une presse avec une encre obtenue préalablement :
- [0133] - par mise en contact de graphite thermiquement expansible (8g), de carboxyméthyl-cellulose (20 g) et d'eau (30 g) ;
- [0134] -par dispersion des ingrédients ainsi mis en contact au moyen d'un dispermat® à 2000 tours/min pendant 15 minutes.
- [0135] Après imprégnation, le grammage du papier sec est de 90 à 120 g/m².

Revendications

- [Revendication 1] Cellule pour batterie au lithium comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte disposé entre ladite électrode négative et ladite électrode positive, l'ensemble formé par l'électrode négative, l'électrode positive et l'électrolyte étant disposé dans une gaine extérieure, caractérisée en ce que la gaine est revêtue, sur tout ou partie de sa surface externe, d'une couche comprenant un matériau thermiquement expansible, ladite couche se présentant sous forme :
- d'un substrat, qui est une feuille polymérique, à la surface duquel est déposée une couche composée exclusivement du matériau expansible thermiquement ou une couche comprenant un matériau composite comprenant une matrice organique comprenant au moins un liant organique et dans laquelle le matériau expansible thermiquement est dispersé ; ou
 - d'un substrat imprégné par un matériau composite comprenant une matrice organique comprenant au moins un liant organique et dans laquelle le matériau expansible thermiquement est dispersé.
- [Revendication 2] Cellule selon la revendication 1, dans laquelle le matériau thermiquement expansible est un matériau carboné graphitique thermiquement expansible.
- [Revendication 3] Cellule selon la revendication 1, dans laquelle le matériau thermiquement expansible consiste en un ou des objets creux comprenant un ou plusieurs polymères thermiquement expansibles.
- [Revendication 4] Cellule selon la revendication 3, dans laquelle le ou les objets creux présentent une forme sphérique, une forme ovoïde ou une forme oblongue.
- [Revendication 5] Cellule selon la revendication 3 ou 4, dans laquelle le ou les objets creux sont des sphères.
- [Revendication 6] Cellule selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans laquelle le ou les objets creux sont des microsphères.
- [Revendication 7] Cellule selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, dans laquelle le ou les polymères thermiquement expansibles sont des polymères thermoplastiques.
- [Revendication 8] Cellule selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, dans laquelle le ou les polymères thermiquement expansibles sont des polymères résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères choisis parmi :

- les monomères éthyléniques, tels que l'éthylène ;
- les monomères acrylates, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle ;
- les monomères méthacrylates, tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle ;
- les monomères halogénures de vinyle, tels que le chlorure de vinyle ;
- les monomères halogénures de vinylidène, tels que le chlorure de vinylidène ;
- les monomères esters vinyliques, tels que l'acétate de vinyle ;
- les monomères styréniques éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou un groupe alkyle, tels que le styrène, l' α -méthylstyrène ;
- les monomères diéniques, tels que le butadiène, l'isoprène et le chloroprène ;
- les monomères nitriles, tels que l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l' α -chloroacrylonitrile, l' α -éthoxyacrylonitrile, le fumaronitrile ou le crotonitrile ; et
- les mélanges de ceux-ci.

- [Revendication 9] Cellule selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, dans laquelle le ou les polymères thermiquement expansibles sont des polymères résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les monomères éthyléniques, les monomères nitriles, les monomères méthacrylates et les mélanges de ceux-ci.
- [Revendication 10] Cellule selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la couche se présente sous forme d'une couche constituée exclusivement du matériau expansible thermiquement ou comprenant un matériau composite comprenant une matrice organique comprenant au moins un liant organique et dans laquelle le matériau expansible thermiquement est dispersé.
- [Revendication 11] Cellule selon la revendication 10, dans laquelle le matériau composite comprend de 20 à 80% massique du matériau expansible thermiquement par rapport à la masse totale du matériau composite.
- [Revendication 12] Cellule selon la revendication 10, dans laquelle le ou les liants organiques sont des liants polymériques.
- [Revendication 13] Cellule selon la revendication 12, dans lequel les liants polymériques sont choisis parmi :
- *les (co)polymères fluorés, tels qu'un polytétrafluoroéthylène, un polyfluorure de vinylidène, un poly(fluorure de vinylidène-

co-hexafluoropropène) ;

*les polymères élastomères, tels qu'un copolymère styrène-butadiène, un copolymère éthylène-propylène-monomère diénique ;

*les polymères de la famille des alcools polyvinyliques ;

*les polymères cellulosiques, tel qu'une carboxyméthylcellulose;

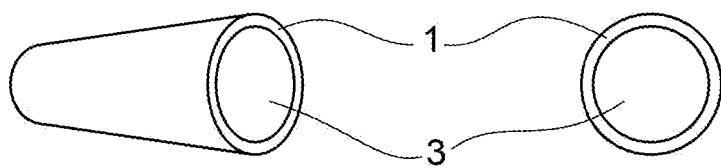
*les polymères de la famille des poly(méth)acrylates, tels qu'un poly-méthacrylate de méthyle ; et

*les mélanges de ceux-ci.

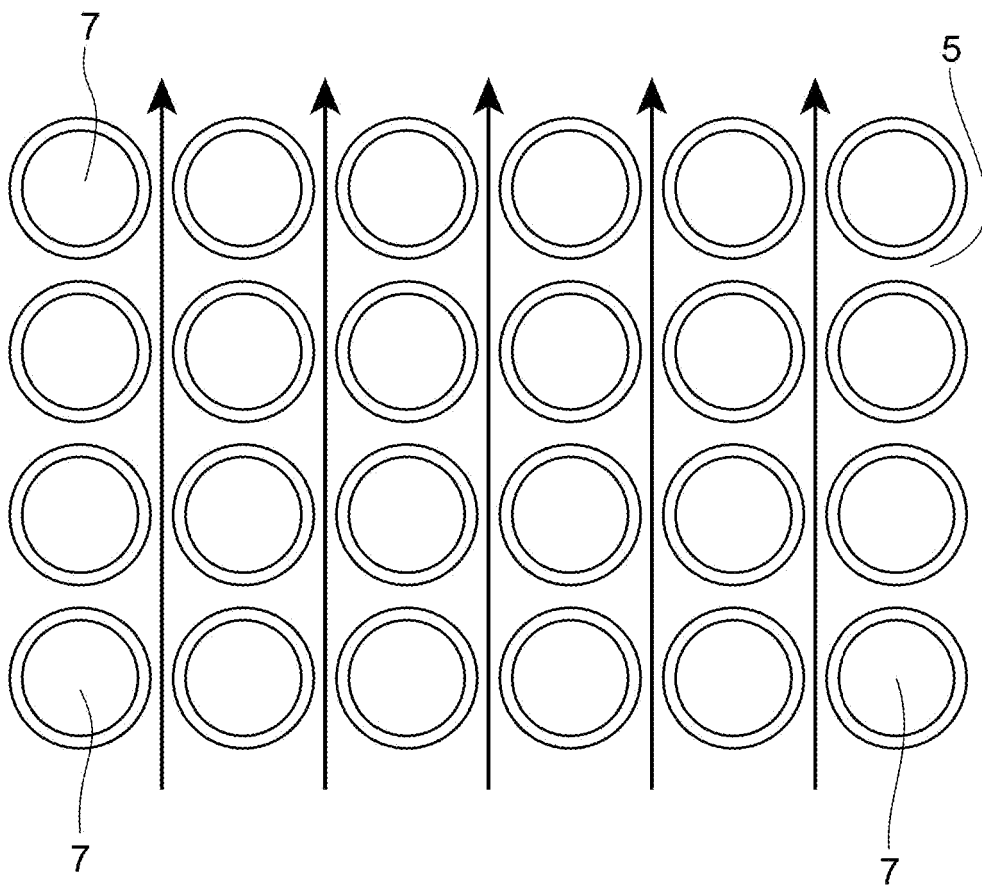
[Revendication 14] Cellule selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend un matériau apte à réfléchir un rayonnement thermique.

[Revendication 15] Module de batterie au lithium comprenant un ensemble de cellules électrochimiques, dont au moins une des cellules est telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

[Fig. 1]

**FIG. 1**

[Fig. 2]

**FIG. 2**

[Fig. 3]

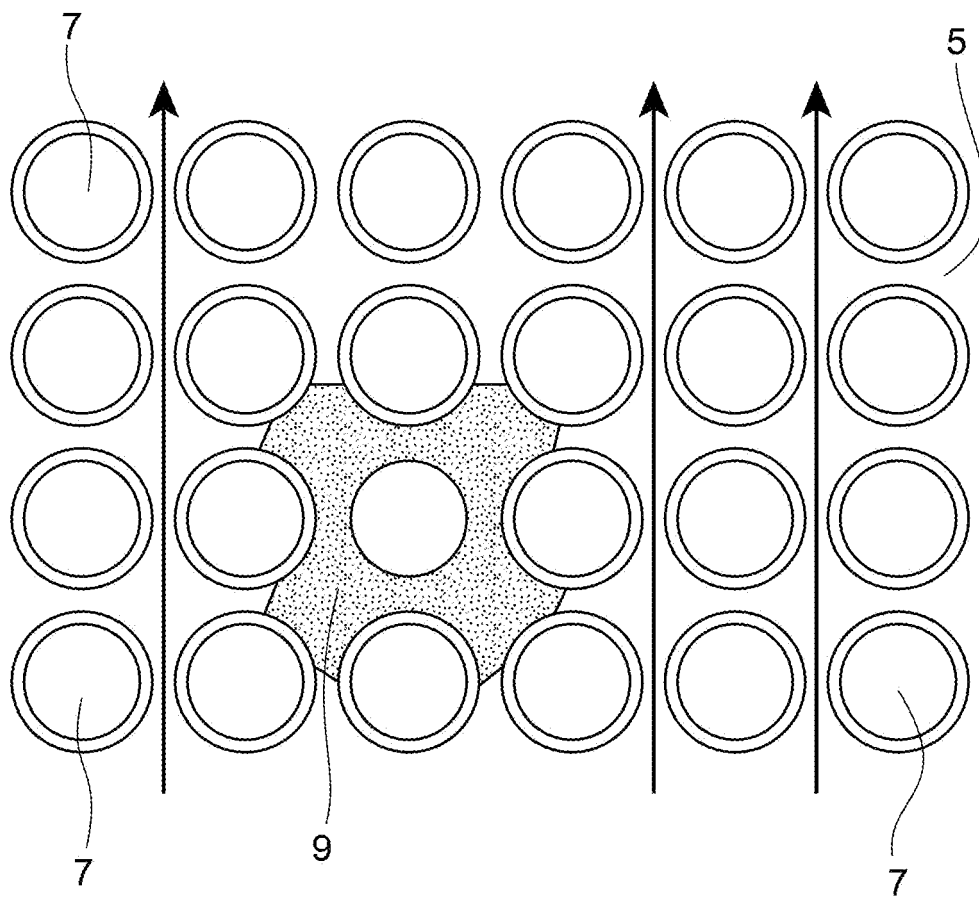


FIG. 3

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

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

JP 2018 206605 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD)
27 décembre 2018 (2018-12-27)

US 2010/075221 A1 (TESLA MOTORS INC [US])
25 mars 2010 (2010-03-25)

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

NEANT

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

NEANT