

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COLLECTEUR DE COURANT POREUX AVEC LANGUETTE DE CONNEXION ELECTRIQUE DENSE POUR SYSTEME ELECTROCHIMIQUE ETANCHE.

②② Date de dépôt : 21.11.17.

③③ Priorité :

⑥① 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 : 24.05.19 Bulletin 19/21.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 15.11.19 Bulletin 19/46.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : SALOMON JEREMIE, MOURZAGH
DJAMEL et SOLAN SEBASTIEN.

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

⑦④ Mandataire(s) : CABINET NONY.

FR 3 073 983 - B1



COLLECTEUR DE COURANT POREUX AVEC LANGUETTE DE CONNEXION ELECTRIQUE DENSE POUR SYSTEME ELECTROCHIMIQUE ETANCHE

Domaine technique

La présente invention concerne le domaine des systèmes électrochimiques
5 comprenant un emballage pour garantir l'étanchéité du cœur vis-à-vis de l'extérieur.

Plus particulièrement, il peut s'agir de générateurs électrochimiques métal-ion, qui fonctionnent selon le principe d'insertion ou de désinsertion, ou autrement dit intercalation-désintercalation, d'ions métal dans au moins une électrode.

Elle concerne plus particulièrement un accumulateur électrochimique au lithium
10 ou lithium-ion.

L'invention a trait en particulier à la réalisation d'un collecteur de courant poreux, en particulier à base de fibres de carbone, avec une languette de sortie métallique pour accumulateur électrochimique métal-ion.

Bien que décrite en référence à un accumulateur Lithium-ion, l'invention
15 s'applique à tout accumulateur électrochimique métal-ion, c'est-à-dire également Sodium-ion, Magnésium-ion, Aluminium-ion...

Etat de la technique

Telle qu'illustrée schématiquement en figures 1 et 2, une batterie ou
accumulateur lithium-ion comporte usuellement au moins une cellule électrochimique C
20 constituée d'un constituant d'électrolyte 1, imprégné dans un séparateur permettant d'isoler électriquement les électrodes, 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 l'anode 3 et enfin, un emballage 6 agencé pour contenir la cellule électrochimique et la rendre étanche à l'air extérieur et à l'électrolyte à l'intérieur de la
25 cellule, tout en étant traversé par une partie des collecteurs de courant 4, 5.

L'architecture des batteries lithium-ion conventionnelles est une architecture que l'on peut qualifier de monopolaire, car avec une seule cellule électrochimique comportant une anode, une cathode et un électrolyte. Plusieurs types de géométrie d'architecture monopolaire sont connus :

30 - une géométrie cylindrique, avec enroulement autour d'un axe cylindrique telle que divulguée dans la demande de brevet US 2006/0121348,

- une géométrie prismatique, avec enroulement autour d'un axe parallélépipédique 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.

5 Le constituant d'électrolyte peut être de forme solide, liquide ou gel. Sous cette dernière forme, le constituant peut comprendre un séparateur en polymère 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
10 organiques, par exemple des carbonates dans lesquels est ajouté un sel de lithium typiquement LiPF₆.

L'électrode positive ou cathode est constituée de matériaux d'insertion du cation Lithium qui sont en général composite, comme le phosphate de fer lithié LiFePO₄, l'oxyde de cobalt lithié LiCoO₂, l'oxyde de manganèse lithié, éventuellement substitué, LiMn₂O₄ ou
15 d'oxyde de métaux de transition, comme les matériaux lamellaires par exemple, un matériau à base de LiNi_xMn_yCo_zO₂ avec $x+y+z = 1$, tel que LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂, ou un matériau à base de type oxyde de nickel cobalt aluminium LiNi_xCo_yAl_zO₂ avec $x+y+z = 1$, tel que LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂.

L'électrode négative ou anode est très souvent constituée de carbone, graphite
20 ou de Li₄TiO₅O₁₂ (matériau titanate), éventuellement peut-être à base de silicium ou à base de lithium, ou à base d'étain et de leurs alliages ou de composite formé à base de silicium. Cette électrode négative tout comme l'électrode positive peut également contenir des additifs conducteurs électroniques ainsi que des additifs polymères qui lui confèrent des propriétés mécaniques et des performances électrochimiques appropriées à l'application batterie
25 lithium-ion ou à son procédé de mise en œuvre.

L'anode et la cathode en matériau d'insertion au Lithium peuvent être déposées en continu selon une technique usuelle sous la forme d'une couche active sur une feuille ou feuillard métallique constituant un collecteur de courant.

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

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

Plus précisément, l'aluminium est utilisé pour les collecteurs de courant communs à des électrodes positive et négative de titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Le cuivre est plutôt pour les électrodes négatives de graphite (Cgr), de silicium (Si) ou de composite silicium (Si-C).

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, typiquement entre 1,5 et 4,2 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 boîtier.

Les emballages rigides (boîtiers) sont usuellement fabriqués à partir d'un matériau métallique, typiquement un alliage d'aluminium ou en acier inoxydable ou d'un polymère rigide comme par exemple l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS).

Les emballages souples sont usuellement fabriqués à partir d'un matériau composite multicouche constitué d'une feuille d'aluminium recouverte par un ou plusieurs film(s) en polymère laminés par collage. Dans la plupart de ces emballages souples, le polymère recouvrant l'aluminium est choisi parmi le polyéthylène (PE), le propylène, le polyamide (PA) ou peut être sous la forme d'une couche adhésive constituée de polyester-polyuréthane. La société Showa Denko commercialise ce type de matériaux composite pour une utilisation en tant qu'emballage de batteries sous les références NADR-0N25/AL40/PPP40 ou N° ADR-0N25/AL40/PPP80.

La figure 3 illustre ce type d'emballage souple qui est agencé pour isoler et étanchéifier la cellule électrochimique C tout en étant traversé par une partie 40, 50 de deux lamelles ou languettes 4, 5, communément appelée en anglais « tab », formant les pôles et qui s'étendent dans le plan de la cellule électrochimique.

L'avantage principal des emballages souples est leur légèreté. Les accumulateurs Li-ion avec les plus grandes densités d'énergie comportent de ce fait un emballage souple. L'inconvénient majeur de ces emballages souples est que leur étanchéité peut se détériorer fortement au cours du temps du fait de la non-tenue chimique du scellage réalisé.

Un accumulateur souple, communément appelé en anglais « Thin Film Battery », est le plus souvent constitué d'une seule cellule électrochimique.

L'épaisseur totale de l'accumulateur avec son emballage souple est généralement inférieure à 0,6 mm, ce qui permet de le plier selon un rayon de courbure

compris entre 20 et 30 mm, qui est fonction des dimensions et de la chimie des matériaux d'électrodes, et ce sans altérer les performances lors du fonctionnement de l'accumulateur.

On a représenté en figure 4, un tel accumulateur A dans une configuration pliée, le rayon de courbure R étant symbolisé.

5 Pour obtenir un fonctionnement optimal des accumulateurs Li-ion, la ou les cellules électrochimiques doi(ven)t être étanche(s) vis-à-vis de l'humidité de l'air. Pour garantir cette étanchéité au niveau des connections externes de l'accumulateur, les fabricants utilisent des rivets ou procèdent par soudure laser dans le cas d'un emballage rigide.

10 Dans le cas d'un emballage souple, on met en œuvre un ruban d'étanchéité. Il est généralement à base d'un polymère thermo-fusible autour d'une languette métallique de sortie.

La languette peut être vendue en tant que telle et est dimensionnée en fonction du passage du courant qui est lié à la capacité totale de la batterie. Pour des cellules de capacité inférieure à 2 Ah, la languette a une largeur de 5 mm et une épaisseur de 0,5 mm.
15 Le ruban d'étanchéité est laminé collé sur la languette et généralement a une longueur de 10mm, une largeur de 5mm et une épaisseur de 0,3mm. Un exemple d'une telle languette en aluminium 4 est montré en figure 5.

Ainsi, comme montré en figure 3, des renforts en polymère 60 à base de polyoléfine sont prévus pour améliorer le scellage à chaud de l'emballage 6 autour des languettes 4, 5, et ainsi garantir l'étanchéité de l'accumulateur de l'extérieur vers l'intérieur
20 (eau, oxygène, azote...) et vice et versa (électrolyte, gaz dus aux réactions électrochimiques...).

Généralement, les languettes rapportées 4, 5 sont fixées sur les substrats formant les collecteurs de courant des électrodes par soudures ultra-sons. Les languettes sont en
25 général en nickel lorsqu'elles sont fixées sur un collecteur en cuivre et en aluminium lorsqu'elles sont fixées sur un collecteur en aluminium.

Un exemple de languette en aluminium 4 fixée sur un collecteur en aluminium est montré en figure 5. Un ruban polymère thermo-fusible 60 est laminé-collé sur chaque face principale de la languette 4.

30 Les languettes avec ruban étant initialement fourni sous forme d'une bande continue enroulée, la longueur est découpée fonction du besoin pour la languette métallique 4. Dans le cas où l'accumulateur comprend une seule cellule électrochimique, la connexion

externe peut aussi être assurée directement par les substrats collecteurs de courant des électrodes qui sont découpées selon une forme de languette.

Dans ce cas, un ruban d'étanchéité qui est vendu séparément de la languette est ajouté sur chaque face principale du substrat collecteur de courant, comme représenté sur la figure 6. Ce ruban polymère thermo-fusible 60 généralement a une largeur de 5 mm et une épaisseur de 0,1 mm. Le ruban étant initialement fourni sous forme d'une bande continue enroulée, la longueur est découpée fonction du besoin pour le substrat collecteur de courant.

Comme visible sur les figures 5 et 6, la languette métallique 4, typiquement en aluminium est soit soudée au collecteur de courant 40 par des points de soudure S, soit partie intégrante du collecteur de courant 40.

Dans la littérature, on trouve différentes tentatives pour substituer les substrats métalliques des collecteurs de courant par des substrats en carbone ainsi que des solutions de liaison de ces substrats avec des languettes métalliques de sortie.

On peut ainsi citer le brevet US8465871 B2 qui divulgue ainsi la mise en œuvre d'un substrat en feutre de carbone et une méthode pour relier une languette métallique de sortie au substrat par rivetage.

Le brevet EP2619832B1 au nom de la déposante divulgue un collecteur de courant d'électrode pour batterie lithium, qui est poreux et est réalisé en fibres de carbone tissées ou non tissées.

La demande de brevet WO2017/055705 au nom de la déposante décrit également un procédé de fixation entre un collecteur métallique et un feutre de carbone qui consiste à imprégner le feutre de carbone d'un mélange d'une poudre métallique et de réaliser une soudure entre le collecteur métallique et le feutre de carbone imprégné.

Les solutions proposées ne sont pas complètement satisfaisantes. En effet, d'une part, l'étanchéité obtenue n'est pas garantie et d'autre part, ces solutions ne permettent pas d'obtenir réellement un assemblage d'accumulateurs suffisamment flexible pour permettre à une batterie résultant de cet assemblage de se conformer à n'importe quel objet.

Il existe donc un besoin d'améliorer les électrodes d'accumulateurs au lithium, et plus généralement métal-ion, qui sont réalisées à partir de substrats collecteurs de courant à base de carbone, notamment afin d'augmenter l'étanchéité des accumulateurs tout en leur conférant des caractéristiques de souplesse en vue d'assurer une conformabilité à une batterie qui résulte d'un assemblage de plusieurs de ces accumulateurs.

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

Exposé de l'invention

Pour ce faire, l'invention a pour objet un système électrochimique étanche, comprenant:

- 5 - un emballage ;
- un substrat électriquement conducteur et poreux, formant un collecteur de courant et supportant, sur au moins une de ses faces principales, au moins un motif continu de matériau actif d'une électrode;
- au moins une languette électriquement conductrice et dense, liée au substrat
- 10 selon au moins une jonction électriquement conductrice obtenue par couture au moyen d'au moins un fil électriquement conducteur, la languette supportant sur chacune de ses faces principales au moins un ruban d'étanchéité scellé à l'emballage pour garantir la fermeture étanche de celui-ci.

Par « poreux », on entend ici et dans le cadre de l'invention, non étanche à l'air

15 ou à un électrolyte notamment par la tranche du substrat.

A contrario, par « dense », on entend ici et dans le cadre de l'invention, étanche à l'air ou à un électrolyte du système électrochimique. La densité massique de la languette est alors égale à la densité théorique du matériau massif la constituant.

Par « électriquement conducteur/conductrice », on entend ici et dans le cadre de

20 l'invention, une conductivité supérieure ou égale à 1 S/cm.

L'emballage d'un système selon l'invention peut être rigide ou souple.

De préférence, la languette est métallique, de préférence encore en aluminium, en cuivre ou en nickel. Elle a une épaisseur permettant cette couture de préférence entre 10µm et 200µm. Mais on peut aussi envisager tout autre matériau dense et suffisamment

25 conducteur, comme certaines céramiques frittées

De préférence, le fil électriquement conducteur est en cuivre ou en aluminium, ou en carbone ou est métallisé, comme par exemple du nylon métallisé. Pour garantir la tenue mécanique de l'ensemble ainsi que passage du courant, un nombre de points de couture de 16 points/cm² est préconisé de préférence.

30 L'homme du métier dimensionnera aussi les différentes sections de passage du courant pour garantir un maximum de 5 A/mm², de manière à éviter les échauffements.

Avantageusement, le diamètre du fil est compris entre 0,3 et 2 mm pour un fil de carbone, entre 0,1 et 0,5 mm pour un fil de cuivre et entre 0,8 et 2 mm pour un fil d'aluminium.

La largeur d'un ruban d'étanchéité est de préférence comprise entre 0,5 et 1 cm.

L'épaisseur d'un ruban d'étanchéité est de préférence comprise entre 0,05 et 0,2 mm.

De préférence encore, le ruban d'étanchéité est à base de polymère thermo fusible. Mais on peut aussi envisager tout autre matériau d'étanchéité, tel qu'une colle, du verre, à la condition que compatible avec l'électrolyte du système électrochimique.

Selon un mode de réalisation avantageux, le substrat poreux est un substrat à base de fibres de carbone. Il peut s'agir avantageusement d'un substrat non tissé. On peut aussi envisager en tant que substrat poreux, une mousse métallique, telle qu'une mousse en nickel, cuivre...

Selon ce mode de réalisation avantageux, le substrat à base de fibres de carbone est un non tissé réalisé à partir de fibres de carbone de diamètre préférentiellement compris entre 2 et 20 μm , préférentiellement selon un facteur de forme entre diamètre et longueur supérieur à 10, et de préférence une densité comprise entre 1,8 et 2,2. Le substrat en non tissé de carbone a de préférence une épaisseur comprise entre 100 et 250 μm , de préférence une masse volumique comprise entre 30 et 1100 mg/cm^3 , de préférence une porosité comprise entre 50 et 98%.

Selon ce mode de réalisation avantageux, les inventeurs ont choisi d'utiliser un collecteur de courant poreux à base de fibres de carbone, qui a les nombreux avantages suivants :

- une flexibilité accrue par rapport aux collecteurs métalliques conventionnels dans les batteries Li-ion,
- une flexibilité similaire pour les électrodes positive et négative puisqu'on peut utiliser le même substrat à base de fibres de carbone, i.e. avec la même épaisseur et les mêmes caractéristiques mécaniques,
- une résistance à la déchirure accrue par rapport à un collecteur de courant métallique classique,

- une augmentation de la densité d'énergie massique par rapport à un collecteur de courant métallique classique, la densité du carbone étant plus faible que celle du cuivre ou de l'aluminium,

- une très bonne compatibilité électrochimique du carbone avec la plupart des matériaux d'insertion d'électrodes,

En revanche, le substrat à base de fibres de carbone étant poreux, en conservant des connexions externes également en substrat à base de fibres de carbone sous la forme de bande/languette nue émergeant du collecteur de courant, les inventeurs ont pu constater que l'étanchéité d'un accumulateur Li-ion n'était pas garantie.

Aussi, pour améliorer cela, les inventeurs ont pensé à utiliser des connexions externes métalliques sous la forme de languettes conductrices, denses qui sont fixées au substrat de carbone par couture, pour garantir la souplesse et en les dotant d'un ruban d'étanchéité à base de polymère afin de garantir l'étanchéité de la fermeture de l'emballage sur ces languettes denses et non plus sur des languettes poreuses à base de fibres de carbone.

Cela étant, les liaisons entre languettes métalliques et substrats en carbone proposées selon l'état de l'art, telles que décrites dans la demande de brevet WO2017/055705 et brevets US8465871B2, EP2619832B1 présentaient des lacunes en termes de résistance mécanique, conduction électrique et de flexibilité aux jonctions.

Les inventeurs ont alors pensé judicieusement à solidariser les connexions externes métalliques avec le substrat collecteur à base de fibres de carbone par couture en utilisant un fil de carbone et/ou un fil métallique, de préférence en Cu, Al....

En particulier, la couture permet d'une part d'avoir un bon contact électrique pour la conduction du courant entre le collecteur à base de fibres de carbone et une connexion externe métallique et d'autre part renforcer les propriétés mécaniques au niveau de cette connexion externe.

En ce qui concerne la fabrication proprement dite de l'électrode, on peut procéder comme suit.

La préparation de l'encre (matériau d'insertion actif) d'électrode est réalisée par le mélange des constituants à savoir le matériau actif, le liant polymère et le conducteur électronique. Le liant polymère, du PVdF ou un polymère soluble dans l'eau, a pour fonction d'apporter les propriétés mécaniques des électrodes tout en assurant un bon contact entre

l'électrolyte et les grains du matériau. Le conducteur électronique, souvent du noir de carbone, améliore quant à lui la conductivité électronique des électrodes.

L'encre de l'électrode est ensuite déposée sur le collecteur de courant en fibre de carbone par procédé d'enduction qui consiste à couler l'encre sur le collecteur, formant
5 ainsi une bande d'électrode en continue.

Il existe aussi d'autres techniques de dépôt comme l'impression, la pulvérisation, la dispense ou autre qui consiste à déposer l'encre sous forme de motifs sur le collecteur. Ainsi sont formés des motifs continus d'électrode au lieu d'une bande continue.

Les motifs continus d'électrode sont de préférence réalisés par technique
10 d'impression à partir de l'encre préparée, de préférence encore par sérigraphie sur les substrats collecteurs de courant en non tissé de carbone. D'autres techniques d'impression peuvent être employées telles que la flexographie, l'héliogravure, le jet d'encre, l'impression par jet d'aérosol... Un avantage important des techniques d'impression est de pouvoir fabriquer des motifs de section variées (carrée, rectangulaire, ronde ou plus complexe) et
15 donc permet d'acquérir une certaine liberté sur le design de l'accumulateur selon l'invention.

Parmi les techniques d'impression, la sérigraphie présente l'avantage de pouvoir déposer une plus grande quantité d'encre en un seul passage, ce qui permet d'obtenir de forts grammages et donc des capacités élevées. De même les cadences de production sont élevées, comparativement à l'enduction qui est le procédé conventionnel utilisé chez les industriels
20 de la batterie, typiquement une vitesse d'impression de 20 à 25 m/s pour la sérigraphie à comparer à une vitesse 10 à 15 m/s pour l'enduction.

Une fois le dépôt du motif continu d'électrode réalisé, on procède à son séchage. Pour ce faire, le solvant est évaporé par passage de l'électrode dans un four en continue ou en statique dans une étuve ventilée.

25 Puis, les électrodes sont ensuite calandrées puis découpées selon le motif visé dans l'application.

Selon un mode de réalisation avantageux, le système comprend au moins deux languettes assemblées au substrat poreux, au moins une des deux languettes étant destinée à servir de liaison électrique avec un autre système électrochimique auquel le système
30 intégrant l'électrode est relié.

L'invention a également pour objet un accumulateur électrochimique (A) métal-ion constitué à partir d'un système électrochimique étanche décrit précédemment, comprenant un empilement des éléments suivants:

- au moins une électrode négative;
- 5 - au moins une électrode positive;
- au moins un film de séparateur isolant électriquement intégrant un électrolyte, agencé en contact avec le motif d'électrode négative et le motif d'électrode positive;
- un emballage agencé pour contenir les électrodes négative et positive, et le film de séparateur, avec étanchéité tout en étant traversé par un premier et un deuxième pôles de l'accumulateur constitués chacun par la languette conductrice cousue au substrat poreux de l'électrode négative et de l'électrode positive, les rubans d'étanchéité des électrodes négative et positive étant scellés thermiquement à l'emballage.

L'accumulateur peut constituer un accumulateur Li-ion, les motifs d'électrode étant en matériau d'insertion au Lithium.

- 15 En ce qui concerne la réalisation de la connexion externe, pour chaque électrode négative ou positive, on réalise la fixation d'une languette métallique destinée à former la connexion externe ou pôle d'un accumulateur. La fixation a lieu par couture au moyen d'un fil en carbone et/ou d'un fil métallique et/ou d'un fil uniquement métallisé.

- 20 Comme précisé, afin de garantir l'étanchéité de l'accumulateur, quelle que soit la forme retenue pour les pôles, un ruban sous la forme d'une couche polymère thermofusible choisie de préférence parmi un polyéthylène (PE) ou un polypropylène (PP), est ajoutée entre l'emballage et les languettes autour de celles-ci.

- 25 L'emballage d'un accumulateur selon l'invention est de préférence constitué d'un sachet souple unique. Il peut être fabriqué à partir d'un matériau composite multicouche constitué d'une feuille d'aluminium recouverte par un ou plusieurs film(s) en polymère laminés par collage. Le polymère recouvrant l'aluminium peut être choisi parmi le polyéthylène (PE), le propylène, le polyamide (PA) ou peut être sous la forme d'une couche adhésive constituée de polyester-polyuréthane. La société Showa Denko commercialise ce type de matériaux composite pour une utilisation en tant qu'emballage de batteries sous les
- 30 références NADR-0N25/AL40/PPP40 ou N ° ADR-0N25/AL40/PPP80. Ainsi, le sachet souple conforme à l'invention est avantageusement à base d'un film multicouches aluminisé, étanche à l'air. Afin de procéder au scellement du sachet souple par scellage thermique, on

peut tout d'abord sceller thermiquement trois côtés du sachet tout en laissant ouvert le quatrième côté pour l'activation de l'accumulateur par remplissage de l'électrolyte puis, une fois ce remplissage effectué, on scelle thermiquement le quatrième côté, les languettes métalliques traversant le scellement. On comprend alors la problématique de l'étanchéité de l'emballage alors que des connexions électriques à base de fibres de carbone doivent sortir de cet emballage.

L'accumulateur selon l'invention peut être un accumulateur Li-ion, les motifs d'électrode étant en matériau d'insertion du lithium.

Par « électrode en matériau d'insertion au Lithium », on entend ici et dans le cadre de l'invention, un motif d'électrode comportant au moins un matériau d'insertion au lithium et au moins un liant en polymère. Eventuellement, le motif d'électrode peut comprendre en plus un conducteur électronique, par exemple des nanofibres de carbone, des nanotubes fibres de carbone ou du noir de carbone.

Par « matériau d'insertion au lithium », en particulier pour les motifs d'électrode positive, on entend ici et dans le cadre de l'invention, un matériau choisi parmi les oxydes lithiés comprenant du manganèse de structure spinelle, les oxydes lithiés de structure lamellaire et les mélanges de ceux-ci, les oxydes lithiés à charpentes polyanioniques de formule $\text{LiM}_y(\text{XO}_z)_n$ avec M représentant un élément choisi parmi Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B et Mo, X représentant un élément choisi parmi P, Si, Ge, S et As, y, z et n étant des entiers positifs.

Par « matériau d'insertion au lithium », en particulier pour les motifs d'électrode négative, on entend également un matériau choisi parmi: oxyde de titane lithié ou non, par exemple $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou TiO_2 , graphite, silicium, ou composite de silicium. Plus particulièrement, le matériau des motifs d'électrode négative peut être choisi parmi les matériaux carbonés, les oxydes de titane non lithiés et leurs dérivés et les oxydes de titane lithiés tels que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et leurs dérivés et un mélange de ceux-ci.

Par « dérivé lithié », on entend ici et dans le cadre de l'invention, des composés de formule $\text{Li}_{(4-x_1)}\text{M}_{x_1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_{(5-y_1)}\text{N}_{y_1}\text{O}_{12}$, où x_1 et y_1 sont respectivement compris entre 0 et 0,2 et M et N sont respectivement des éléments chimiques choisis parmi Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si et Mo.

Par « dérivé non lithié », on entend ici et dans le cadre de l'invention, $Ti_{(5-y_1)}N_{y_1}O_{12}$, avec y_1 compris entre 0 et 0,2 et N est un élément chimique choisi parmi Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si et Mo.

De préférence, les anodes sont en graphite et les cathodes en
5 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA).

Par « séparateur », on entend ici et dans le cadre de l'invention, un isolant électrique, conducteur ionique formé par au moins un matériau polymère. Le séparateur est de préférence un film microporeux polymère monocouche ou multicouche à base de polyoléfine PP ou/et PE. Chaque film de séparateur est découpé selon le motif souhaité par
10 un procédé mécanique ou par laser.

Le séparateur peut être mis en œuvre directement sur les motifs d'électrode (positive ou négative) par impression, de préférence sérigraphie, à partir d'une solution polymère.

Selon cette variante, le séparateur peut être choisi parmi les polymères suivants :

15 - le polyfluorure de vinylidène (PVdF) ou dérivés, le polyacétate de vinyle (PVA), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyoxyéthylène (POE) ou dérivés, le polyéthylène téréphtalate (PET), les polyacryliques ou dérivés, les polyoléfines tels le polypropylène, le polyéthylène, la cellulose ;

- les copolymères de type PVdF-HFP (hexafluoropropylène), PVdF-POE... ;

20 - les ionomères conducteurs de cations ou polymères cristallins conducteurs de cations ;

- les polymères sensibles thermiquement ou photosensibles qui réticulent sous l'action de la chaleur ou d'un rayonnement UV,

25 - les monomères polymérisables sous UV ou par voie thermique, porteurs ou non d'une charge ionique à base d'un sel de lithium, comme par exemple les PolyHIPE.

Le polymère est mis en solution dans un solvant, ou dans un mélange solvant / non-solvant dans le cas d'un procédé d'inversion de phase.

La solution de polymère est déposée sur les motifs d'électrode sous forme d'une fine couche puis le solvant est évaporé par passage de l'électrode dans un four en continue
30 ou en statique. Selon le polymère et le procédé de mise en œuvre utilisé, la fine couche du composant électrolytique peut être poreuse, dense ou gélifiée en présence de l'électrolyte.

L'épaisseur de la couche polymère est de préférence comprise entre 5 et 40 μm .

D'autres séparateurs peuvent être envisagés comme des composites constitués d'une couche polymère de très faible épaisseur, de l'ordre de 15 μm . Le polymère utilisé
 5 peut être le PET ou polyéthylène téréphtalate. Cette feuille très fine de polymère peut être ensuite recouverte de grains de céramiques en alumine (Al_2O_3) et de silice (SiO_2). On peut citer ici le séparateur commercialisé sous la dénomination SEPARION par la société EVONIK.

On peut aussi envisager des séparateurs à base de polymères renforcés par des
 10 fibres de verre pour des caractéristiques mécaniques. Ces séparateurs sont des non tissés car les fibres de verre sont uniquement mélangées entre elles de manière aléatoire.

Enfin, on peut envisager des séparateurs céramiques comportant notamment de l'alumine, qui a comme avantage d'avoir un effet retardateur sur l'emballement thermique.

L'électrolyte selon l'invention, peut être un liquide formé par un mélange de
 15 carbonate et au moins un sel de lithium. Par « sel de Lithium », on entend de préférence, un sel choisi parmi LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 et LiAsF_6 .

Alternativement, l'électrolyte peut comprendre un ou plusieurs liquide ionique, à base d'ions lithium, à savoir un sel constitué de cations lithium, complexés avec des anions inorganiques ou organiques, qui a pour propriété d'être à l'état liquide à température
 20 ambiante. Un liquide ionique, selon la nature de l'anion, peut être hydrophile ou hydrophobe. A titre d'exemples de liquides ioniques, on peut citer des liquides ioniques à base d'anions hydrophobes comme le trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3), bis (trifluorométhanesulfonate imide [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$] et tris(trifluorométhanesulfonate) méthide [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$].

De préférence, la surface de chaque motif d'électrode négative est supérieure à
 25 la surface de chaque motif d'électrode positive. On s'assure ainsi que tous les ions métal du matériau d'insertion positif, tels que les ions Li^+ dans un accumulateur au lithium, puissent venir migrer vers l'électrode négative et ainsi s'insérer dans la structure. Outre l'alignement des motifs d'électrode positive avec ceux de l'électrode négative, on peut également augmenter la surface des motifs d'électrode négative comparativement à ceux
 30 d'électrode positive. Cela peut correspondre à une bande de matériau actif, rajoutée sur chaque côté de chaque motif d'électrode négative. Une bande rajoutée peut typiquement avoir une largeur de 1mm.

L'invention a également pour objet une batterie comprenant une pluralité d'accumulateurs comme ci-dessus, deux accumulateurs adjacents étant reliés entre eux électriquement par au moins une bande de liaison électrique réalisée en substrat conducteur poreux, dont une extrémité est liée à une languette dense d'une électrode négative ou positive
 5 d'un des deux accumulateurs et l'autre extrémité est liée à une languette dense d'une électrode respectivement négative ou positive de l'autre des deux accumulateurs, la liaison entre la bande et chacune des languettes étant réalisée selon au moins une jonction électriquement conductrice obtenue par couture au moyen d'au moins un fil métallique et/ou en carbone.

10 Selon une variante avantageuse, deux accumulateurs adjacents sont reliés entre eux en parallèle électrique par deux bandes de liaison électrique dont une relie entre elles les électrodes positives des deux accumulateurs et l'autre relie entre elles les électrodes négatives des deux accumulateurs.

Alternativement, deux accumulateurs adjacents sont reliés entre eux en série
 15 électrique par une seule bande de liaison électrique.

La batterie peut comprendre avantageusement au moins une bande de liaison mécanique en substrat conducteur poreux, dont chacune des extrémités est liée à une languette dense de liaison mécanique qui n'est pas liée à une électrode négative ou positive des accumulateurs, la liaison entre la bande de liaison mécanique et chacune des languettes
 20 de liaison mécanique étant réalisée selon au moins une jonction obtenue par couture au moyen d'au moins un fil.

L'invention a enfin pour objet un procédé de réalisation d'un système électrochimique étanche comprenant les étapes suivantes :

a/ obtention d'un motif continu de matériau actif d'électrode sur un substrat
 25 électriquement conducteur et poreux formant un collecteur de courant ;

b/ réalisation d'au moins une jonction électriquement conductrice entre au moins une languette électriquement conductrice et dense et le substrat, par couture au moyen d'au moins un fil métallique et/ou en carbone,

c/ réalisation sur chacune des faces principales de la languette, d'au moins un
 30 ruban d'étanchéité destiné à la fermeture étanche de l'emballage,

d/ scellement entre ruban d'étanchéité et emballage.

Les avantages de l'architecture d'un accumulateur ou batterie selon l'invention comparativement aux architectures à électrodes avec substrat collecteur de courant en carbone selon l'état de l'art sont nombreux parmi lesquels on peut citer :

- une meilleure étanchéité car la fermeture de l'emballage souple est réalisée sur un matériau dense des électrodes de l'accumulateur, à savoir la mise en œuvre de jonctions carbone-métal contenant un ruban d'étanchéité,
- une meilleure flexibilité entre plusieurs accumulateurs selon l'invention reliés entre eux grâce aux jonctions souples, ce qui permet à la batterie qui en résulte de se conformer à n'importe quel objet d'une application visée,
- une adaptabilité à souhait de la jonction métal-carbone, en particulier par variation du diamètre du fil et/ou du motif de la couture,
- pas ou peu de perte en résistance de contact électrique au niveau de la jonction métal-carbone par rapport au collecteur de courant en carbone,
- la possibilité d'une très bonne répartition des points de couture sur toute la surface de languette métallique, afin d'augmenter le contact électrique,
- l'absence de compromis à trouver entre résistance mécanique et surface de contact car pas de trous créés comme pour le rivetage selon l'état de l'art.

Les applications visées pour l'accumulateur selon l'invention sont nombreuses.

L'utilisation générale de l'accumulateur est pour alimenter électriquement tout dispositif électronique apte à se déformer afin d'être conformé avec un emplacement à contrainte de formes et/ou d'espace.

Il peut s'agir de capteurs ou antennes de type RFID (de l'anglais « *Radio Frequency Identification* ») destinés à être implantés logés dans l'habitacle d'un véhicule automobile, ou dans le moindre recoin disponible du véhicule, pour la communication d'informations.

Il peut s'agir également d'appareils portables de type téléphones portables, de formes incurvées ou autres dans lesquels il apparaît impératif que l'accumulateur épouse la forme de l'appareil...

Un accumulateur selon l'invention vise également le domaine de l'électronique flexible avec des applications telles que les capteurs pour vêtements intelligents, les écrans de type flexible, les papiers électroniques, etc... où l'objet final est soumis à des contraintes de déformations répétées.

Description détaillée

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée, faite à titre illustratif en référence aux figures suivantes parmi lesquelles :

- 5 - la figure 1 est une vue schématique en perspective éclatée montrant les différents éléments d'un accumulateur lithium-ion;
- la figure 2 est une vue de face montrant un accumulateur lithium-ion avec son emballage souple selon l'état de l'art,
- la figure 3 est une vue en perspective d'un accumulateur lithium-ion avec son
10 emballage souple selon l'état de l'art;
- la figure 4 est une vue photographique en perspective montrant un accumulateur lithium-ion avec son emballage souple selon l'état de l'art, dans sa configuration incurvée maximale;
- la figure 5 est une vue photographique d'un exemple de languette métallique,
15 telle qu'elle est destinée à être soudée à un collecteur de courant d'une électrode afin de former un pôle d'accumulateur lithium-ion selon l'état de l'art ;
- la figure 6 est une vue photographique de la connexion externe assurée par le substrat collecteur de courant de l'électrode positive qui est découpée selon une forme de languette afin de former un pôle d'accumulateur lithium-ion selon l'état de l'art;
- 20 - la figure 7 est une vue photographique d'une partie d'électrode positive selon l'invention comprenant un substrat à base de fibres de carbone supportant sur une de ses faces principales un motif de matériau d'insertion positif au lithium;
- la figure 8 est une vue photographique de la partie d'électrode positive de la figure 7, dont le substrat a été lié par couture avec une languette métallique destinée à former
25 un pôle positif d'accumulateur lithium-ion ;
- la figure 9 est une vue photographique d'une partie d'électrode négative selon l'invention comprenant un substrat à base de fibres de carbone supportant sur une de ses faces principales un motif de matériau d'insertion négatif au lithium;
- la figure 10 est une vue photographique de la partie d'électrode négative de la
30 figure 9, dont le substrat a été lié par couture avec une languette métallique destinée à former un pôle négatif d'accumulateur lithium-ion;

- la figure 11 symbolise les différents types de points de couture A à T que l'on peut envisager dans le cadre de la réalisation d'une jonction électro-conductrice entre une languette métallique et un substrat à base de fibres de carbone d'une électrode selon l'invention ;

5 - la figure 12 est une vue photographique d'un substrat à base de fibres de carbone formant avec la languette métallique une partie d'électrode selon l'invention, la figure illustrant la rupture du substrat après test d'arrachement qu'il a subi ;

 - la figure 13 est une vue photographique montrant les différents constituants d'un accumulateur Li-ion selon l'invention, dont une électrode positive et une électrode négative selon l'invention ;

10

 - la figure 14 est une vue photographique montrant l'extérieur de l'accumulateur selon la figure 13 une fois fini ;

 - la figure 15 est une vue schématique d'une batterie comprenant trois accumulateurs selon la figure 14, reliés entre eux électriquement en série ;

15 - la figure 16 est une vue schématique d'une batterie comprenant trois accumulateurs selon la figure 14, reliés entre eux électriquement en parallèle.

Par souci de clarté, les mêmes références désignant les mêmes éléments d'un accumulateur selon l'état de l'art et d'un accumulateur selon l'invention sont utilisées pour toutes les figures 1 à 16.

20 On précise que les différents éléments selon l'invention sont représentés uniquement par souci de clarté et qu'ils ne sont pas à l'échelle.

Les figures 1 à 6 ont déjà été commentées en préambule. Elles ne seront donc pas détaillées ci-après.

L'invention est décrite ci-après en référence à un exemple de réalisation d'une électrode positive 2 selon l'invention et d'une électrode négative 3 selon l'invention.

25

L'électrode positive 2 comprend tout d'abord un substrat à base de fibres de carbone 2S formant un collecteur de courant et supportant, sur une de ses faces principales, un motif continu de matériau actif d'insertion positif d'ion métal 2I (figure 7).

L'électrode négative 3 comprend elle aussi un substrat à base de fibres de carbone 3S formant un collecteur de courant et supportant, sur une de ses faces principales, un motif continu de matériau actif d'insertion négatif d'ion métal 3I (figure 9).

30

A titre d'exemple, les fibres de carbone à partir desquelles un substrat 2S ou 3S est réalisé peuvent avoir un diamètre d'environ $7\text{ }\mu\text{m}$ et une densité de 2. Un substrat 2S ou 3S à base de ces fibres de carbone peut ainsi présenter une épaisseur de $150\text{ }\mu\text{m}$, une masse volumique de 628 mg/cm^3 et une porosité de 69%.

5 Pour chacune de ces électrodes 2, 3 on obtient le motif d'électrode en réalisant les quatre étapes principales 1/ à 4/ suivantes.

Etape 1/: la préparation de l'encre d'électrode par le mélange des constituants à savoir le matériau actif, le liant polymère et le conducteur électronique. Le liant polymère, du PVdF ou un polymère soluble dans l'eau, a pour fonction d'apporter les propriétés
10 mécaniques des électrodes tout en assurant un bon contact entre l'électrolyte et les grains du matériau. Le conducteur électronique, souvent du noir de carbone, améliore quant à lui la conductivité électronique des électrodes.

Etape 2/ : La mise en œuvre de l'électrode est réalisée par enduction. L'encre obtenue selon l'étape 1/ est coulée sur le substrat collecteur de courant à base de fibres de carbone, ce qui forme ainsi une bande d'électrode en continu. On peut aussi réaliser une
15 impression de l'encre pour déposer sous forme de motifs sur le substrat à base de fibres de carbone. Le motif peut être de forme géométrique simple comme un carré, rectangle, rond mais peut être également plus complexe (calligraphie...)

Etape 3/ : une fois l'encre déposée sur le substrat à base de fibres de carbone, on procède à son séchage. Le solvant est alors évaporé par passage de l'électrode dans un four
20 en continu ou en statique dans une étuve ventilée.

Etape 4/ : Les électrodes sont ensuite calandrées puis découpées selon le motif continu visé par l'application.

Dans l'exemple illustré, l'électrode positive 2 comprend en tant que matériau
25 actif LiNiCoAlO_2 , désigné par NCA (figure 7) et l'électrode négative 3 est à base de graphite (figure 9).

On procède ensuite à la réalisation de jonctions d'une languette métallique 4, 5 avec le substrat à base de fibres de carbone 2S, 3S respectivement de l'électrode positive 2 et de l'électrode négative 3.

30 Dans l'exemple illustré, pour réaliser ces jonctions carbone-métal, on utilise une languette d'aluminium 4, d'épaisseur $20\mu\text{m}$, pour l'électrode positive NCA 2 et une languette de cuivre 5, d'épaisseur $10\mu\text{m}$, pour l'électrode négative de graphite 3.

Ces languettes métalliques 4, 5 ont été fixées sur le substrat collecteur à base de fibres de carbone 2S, 3S par l'intermédiaire de points de couture réalisés manuellement à l'aide d'une aiguille et d'un fil de carbone 7, de diamètre 1mm. La couture peut utiliser les techniques classiques d'assemblage par machine à coudre de fils métalliques. En ce qui

5 concerne les nœuds de finition de la couture, une fois la jonction languette/feutre en C réalisée, on peut mettre en œuvre une technique classique d'arrêt en couture, par exemple un passage en marche arrière quasi au même endroit.

Les jonctions carbone-métal J obtenues par couture du fil 7 sont montrées respectivement en :

- 10 - figure 8, pour l'électrode positive NCA 2 finie avec sa languette en aluminium 4;
- figure 10, pour l'électrode négative de graphite 3 finie avec sa languette en cuivre 5.

Pour réaliser les jonctions J avec un ou plusieurs fils 7 en carbone ou en métal,

15 on peut envisager de faire à l'échelle industrielle, les points de couture avec des machines à coudre. Les motifs des points peuvent être diverses et variés, comme par exemple point droit, point zig-zag...

On a représenté en figure 11, différents motifs A à T de motifs de points de couture qui peuvent être envisagés.

20 Afin de vérifier la résistance mécanique de ces points de couture, les inventeurs ont procédé à un test d'arrachement manuel. Le résultat de ce test pour une jonction aluminium-carbone d'une électrode positive 2 est montré en figure 12. Ce résultat est satisfaisant car comme cela ressort de cette figure 12, c'est le substrat collecteur à base de fibres de carbone 2S qui se déchire et non le point de couture 7. Une fois les électrodes

25 positive NCA 2 et négative de graphite 3 selon l'invention finies avec leurs jonctions J avec languettes métalliques 4, 5 on procède à la réalisation de l'accumulateur A comme usuellement par empilement.

Ainsi, un film 1 de séparateur isolant électriquement, de type microporeux polymère, est agencé en contact avec chacun des motifs d'électrode 2I, 3I supportés

30 respectivement par le substrat à base de fibres de carbone 2S et le substrat à base de fibres de carbone 3S.

Un ruban d'étanchéité 60 à base de polymère thermo-fusible est alors placé de part et d'autre des languettes métalliques d'aluminium 4 et de cuivre 5.

Un emballage souple 6, étanche à l'électrolyte et à l'air, est agencé pour contenir les électrodes positive 2 et négative 3 et le film séparateur microporeux 1, avec étanchéité
5 tout en étant traversé par les languettes 4, 5 formant les pôles de l'accumulateur.

L'assemblage de ces différents éléments est montré en figure 13.

Dans cet exemple illustré, l'emballage souple 6 est constitué d'un film multicouches aluminisé à l'extérieur.

On procède ensuite à la fermeture de l'emballage souple 6.

10 Trois côtés de l'emballage 6 sont ainsi scellés thermiquement et le quatrième côté est maintenu ouvert pour pouvoir activer l'accumulateur qui consiste à remplir l'intérieur du récipient d'emballage ainsi formé en électrolyte. Après l'activation de l'accumulateur, ce quatrième côté est également scellé thermiquement.

15 L'accumulateur selon l'invention A ainsi préparé et finalisé est montré en figure 14.

En fonction de l'application et/ou de la tension finale souhaitée, on peut assembler en série ou en parallèle électrique, une pluralité d'accumulateurs selon l'invention entre eux afin de constituer une batterie finale.

20 On a représenté en figure 15, un exemple d'un assemblage en série de trois accumulateurs A1, A2, A3 identiques obtenus comme selon l'exemple précédemment décrit.

Comme cela ressort de cette figure 15, la batterie finale comprend deux pôles de sortie ou connexions aux extrémités, l'une 5 reliée à l'électrode négative 3 sur l'un des accumulateurs d'extrémité A1 et l'autre 4 reliée à l'électrode positive 2 sur l'autre des accumulateurs d'extrémité A3.

25 Les accumulateurs A1, A2, A3 sont reliés électriquement entre eux par les languettes métalliques/pôles 4, 5 qui sont cousues ou tissées sur les substrats en non tissé de carbone 2S, 3S ainsi que par des bandes de liaison électrique 8 également à base de fibres de carbone. L'une des extrémités d'une bande 8 est reliée à une languette métallique positive 4 et l'autre des extrémités de la bande 8 est reliée à une languette métallique négative 5. Ces
30 liaisons sont réalisées également par des jonctions carbone-métal J par couture d'un fil 7 en carbone ou métal comme explicité ci-avant.

Afin de conserver une bonne articulation et renforcer mécaniquement la structure, on ajoute avantageusement une bande de liaison mécanique 9 entre deux accumulateurs A1-A2, A2-A3 adjacents.

Chaque bande de liaison mécanique 9 est à base de fibres de carbone dont
 5 chacune des extrémités est liée à une languette métallique 4, 5 également par une jonction métal-carbone J. Chaque bande 9 est agencée parallèlement à une bande de liaison électrique 8 reliant les deux pôles positif 4 et négatif 5.

Les points de fixation d'une bande de liaison mécanique 9 à l'emballage souple
 6 de deux accumulateurs adjacents A1-A2, A2-A3 sont chacun constitués par un ruban
 10 d'étanchéité 60 supporté de part et d'autre d'une languette métallique 4, 5 comme précédemment.

On a représenté en figure 16, un exemple d'un assemblage en parallèle électrique de trois accumulateurs A1, A2, A3 identiques obtenus comme selon l'exemple précédemment décrit.

Comme cela ressort de cette figure 16, la batterie finale comprend deux pôles de
 15 sortie ou connexions aux extrémités, l'une 5 reliée à l'électrode négative 3 sur l'un des accumulateurs d'extrémité A1 et l'autre 4 reliée à l'électrode positive 2 sur le même accumulateur d'extrémité A1.

Ici, deux accumulateurs adjacents A1-A2, A2-A3 sont reliés électriquement par
 20 deux bandes de liaison électrique 8 à base de fibres de carbone.

Une de ces deux bandes 8 relie entre elles les électrodes positives 2 des deux accumulateurs A1-A2, A2-A3 et l'autre 8 relie entre elles les électrodes négatives 3 des deux accumulateurs A1-A2, A2-A3.

D'autres variantes et avantages de l'invention peuvent être réalisés sans pour
 25 autant sortir du cadre de l'invention.

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.

L'expression « comportant un » ou « comprenant un » doit être comprise comme
 30 étant synonyme de « comportant au moins un », sauf si le contraire est spécifié.

REVENDEICATIONS

1. Système électrochimique étanche, comprenant :

- un emballage;

5 - un substrat (2S, 3S) électriquement conducteur et poreux, formant un collecteur de courant et supportant, sur au moins une de ses faces principales, au moins un motif continu de matériau actif d'une électrode (2I, 3I);

10 - au moins une languette (4, 5) électriquement conductrice et dense, liée au substrat selon au moins une jonction électriquement conductrice obtenue par couture au moyen d'au moins un fil électriquement conducteur, la languette supportant sur chacune de ses faces principales au moins un ruban d'étanchéité scellé à l'emballage pour garantir la fermeture étanche de celui-ci.

2. Système selon la revendication 1, le substrat poreux étant à base de fibres de carbone.

15 3. Système selon la revendication 1 ou 2, le fil étant métallique, de préférence en cuivre ou en aluminium, ou en carbone ou uniquement métallisé, de préférence en nylon métallisé.

4. Système selon l'une des revendications précédentes, l'épaisseur de la languette étant comprise entre 10 et 200µm.

20 5. Système selon l'une des revendications précédentes, le nombre de points de couture étant au moins égal à 16 points de couture/cm².

6. Système selon l'une des revendications précédentes, la languette étant métallique, de préférence en aluminium, en cuivre ou en nickel.

7. Système selon l'une des revendications précédentes, le fil métallique étant en cuivre ou en aluminium.

25 8. Système selon l'une des revendications précédentes, le diamètre du fil étant compris entre 0,3 et 2 mm pour un fil de carbone, entre 0,1 et 0,5 mm pour un fil de cuivre et entre 0,8 et 2 mm pour un fil d'aluminium.

9. Système selon l'une des revendications précédentes, la largeur d'un ruban d'étanchéité étant comprise entre 0,5 et 1 cm.

30 10. Système selon l'une des revendications précédentes, l'épaisseur d'un ruban d'étanchéité étant comprise entre 0,05 et 0,2 mm.

11. Système selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins deux languettes assemblées au substrat poreux, au moins une des deux languettes étant destinée à servir de liaison électrique avec un autre système électrochimique auquel le système intégrant l'électrode est relié.

5 12. Accumulateur électrochimique (A) métal-ion constitué à partir d'un système électrochimique étanche selon l'une des revendications précédentes, comprenant un empilement des éléments suivants:

- au moins une électrode négative;

- au moins une électrode positive;

10 - au moins un film de séparateur isolant électriquement intégrant un électrolyte, agencé en contact avec le motif d'électrode négative et le motif d'électrode positive;

- un emballage (6) agencé pour contenir les électrodes négative et positive, et le film de séparateur, avec étanchéité tout en étant traversé par un premier et un deuxième pôles de l'accumulateur constitués chacun par la languette conductrice cousue au substrat poreux de l'électrode négative et de l'électrode positive, les rubans d'étanchéité (60) des électrodes négative et positive étant scellés thermiquement à l'emballage (6).

13. Accumulateur selon la revendication 12, constituant un accumulateur Li-ion, les motifs d'électrode étant en matériau d'insertion au Lithium.

14. Batterie comprenant une pluralité d'accumulateurs selon l'une des revendications 12 ou 13, deux accumulateurs adjacents étant reliés entre eux électriquement par au moins une bande de liaison électrique réalisée en substrat conducteur poreux, dont une extrémité est liée à une languette dense d'une électrode négative ou positive d'un des deux accumulateurs et l'autre extrémité est liée à une languette dense d'une électrode respectivement négative ou positive de l'autre des deux accumulateurs, la liaison entre la bande et chacune des languettes étant réalisée selon au moins une jonction électriquement conductrice obtenue par couture au moyen d'au moins un fil métallique et/ou en carbone.

15. Batterie selon la revendication 14, deux accumulateurs adjacents étant reliés entre eux en parallèle électrique par deux bandes de liaison électrique dont une relie entre elles les électrodes positives des deux accumulateurs et l'autre relie entre elles les électrodes négatives des deux accumulateurs.

16. Batterie selon la revendication 14, deux accumulateurs adjacents étant reliés entre eux en série électrique par une seule bande de liaison électrique.

17. Batterie selon la revendication 16, comprenant en outre au moins une bande de liaison mécanique en substrat conducteur poreux, dont chacune des extrémités est liée à une languette dense de liaison mécanique qui n'est pas liée à une électrode négative ou positive des accumulateurs, la liaison entre la bande de liaison mécanique et chacune des languettes de liaison mécanique étant réalisée selon au moins une jonction obtenue par couture au moyen d'au moins un fil.

18. Procédé de réalisation d'un système électrochimique étanche comprenant les étapes suivantes :

a/ obtention d'un motif continu de matériau actif d'électrode sur un substrat électriquement conducteur et poreux formant un collecteur de courant ;

b/ réalisation d'au moins une jonction électriquement conductrice entre au moins une languette électriquement conductrice et dense et le substrat, par couture au moyen d'au moins un fil électriquement conducteur,

c/ réalisation sur chacune des faces principales de la languette, d'au moins un ruban d'étanchéité destiné à la fermeture étanche de l'emballage,

d/ scellement entre ruban d'étanchéité et emballage.

Fig.1

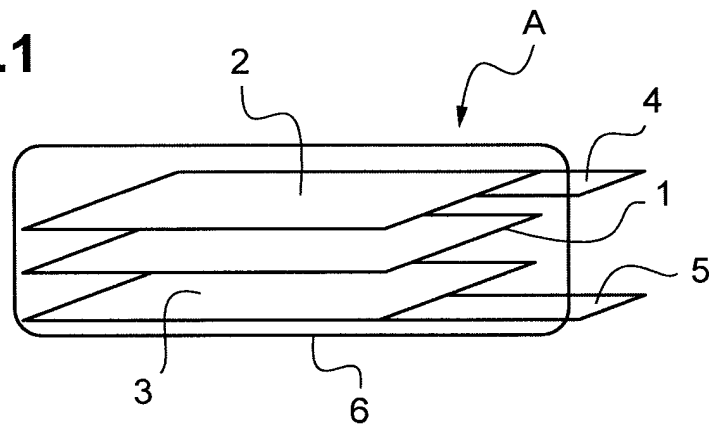


Fig.2

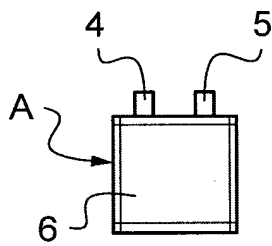


Fig.3

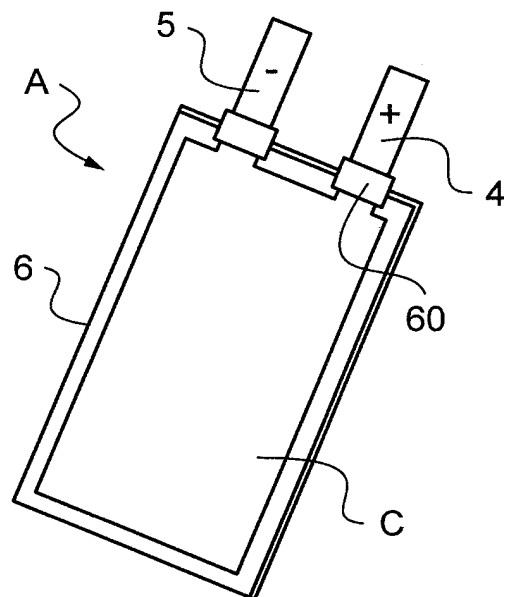


Fig.4
(ETAT DE L'ART)

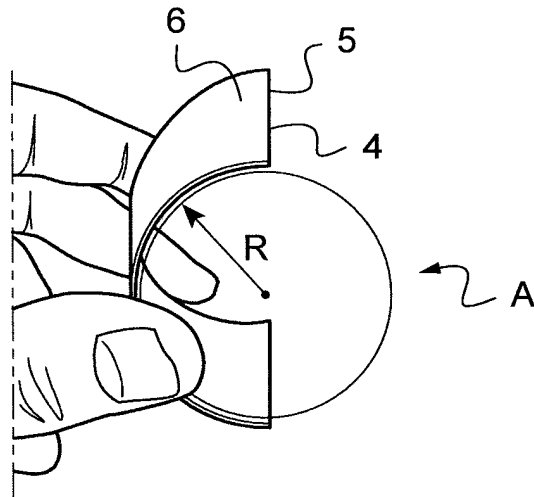


Fig.5
(ETAT DE L'ART)

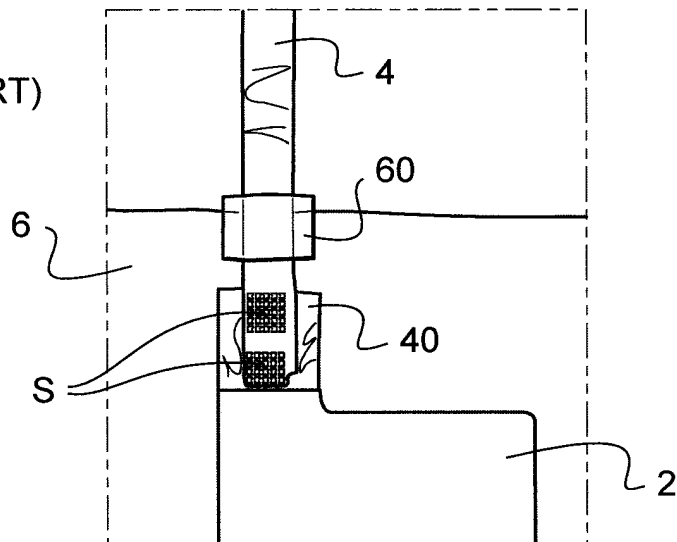


Fig.6
(ETAT DE L'ART)

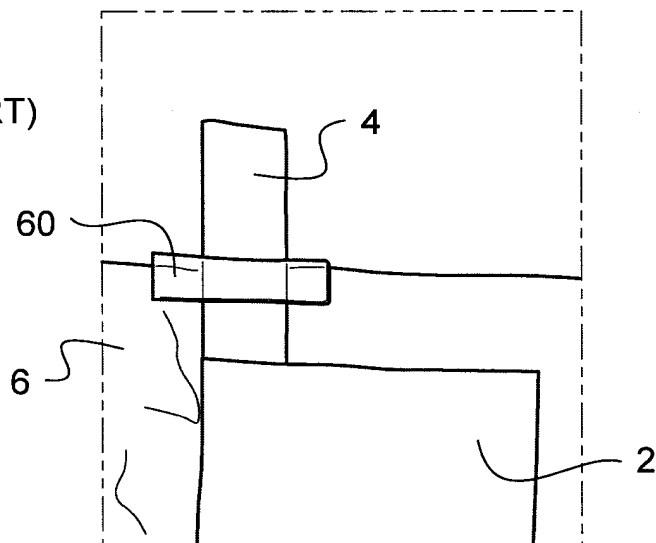


Fig.7

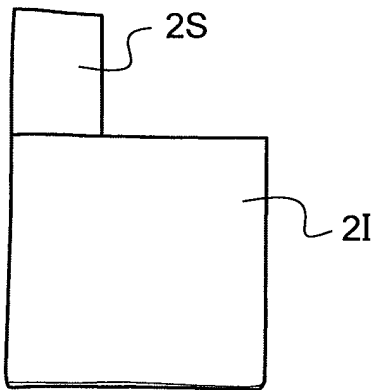


Fig.8

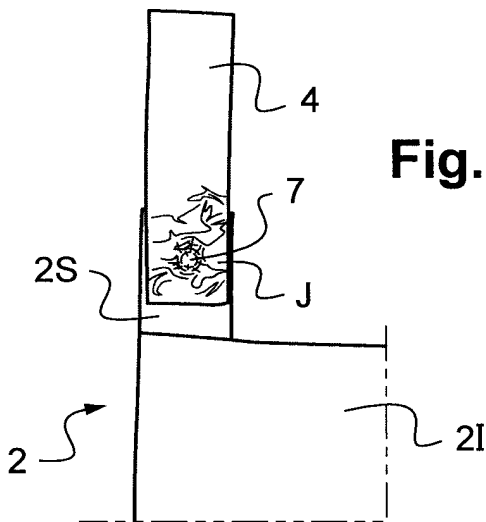


Fig.9

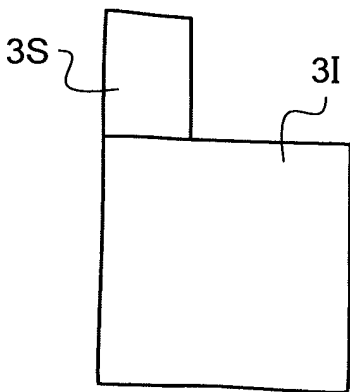


Fig.10

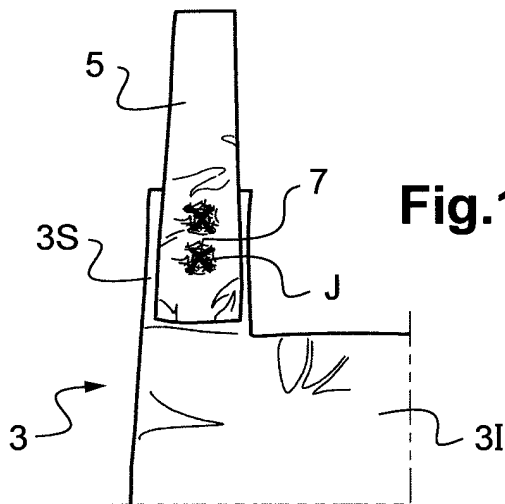
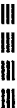


Fig.11

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
									
K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
									

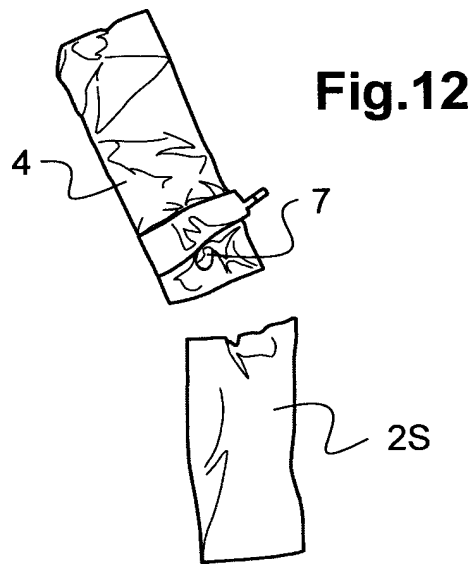
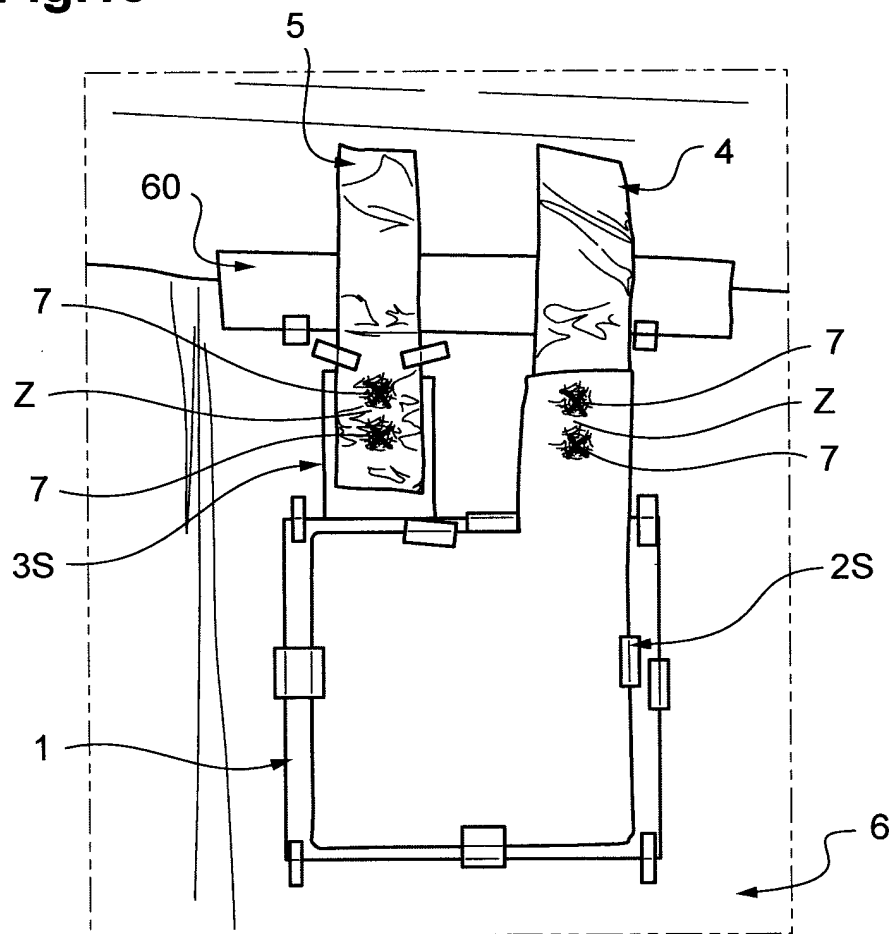


Fig.13



5/5

Fig.14

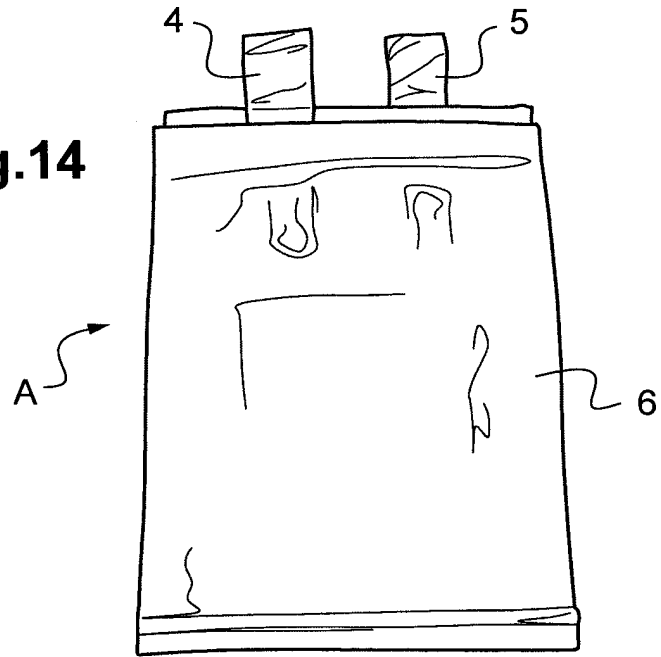


Fig.15

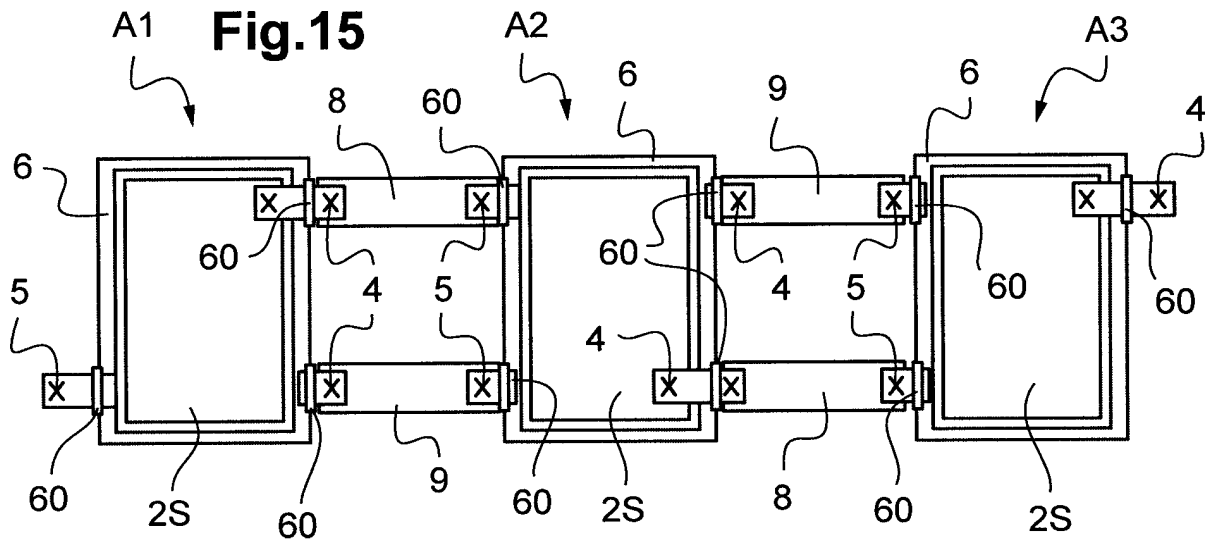
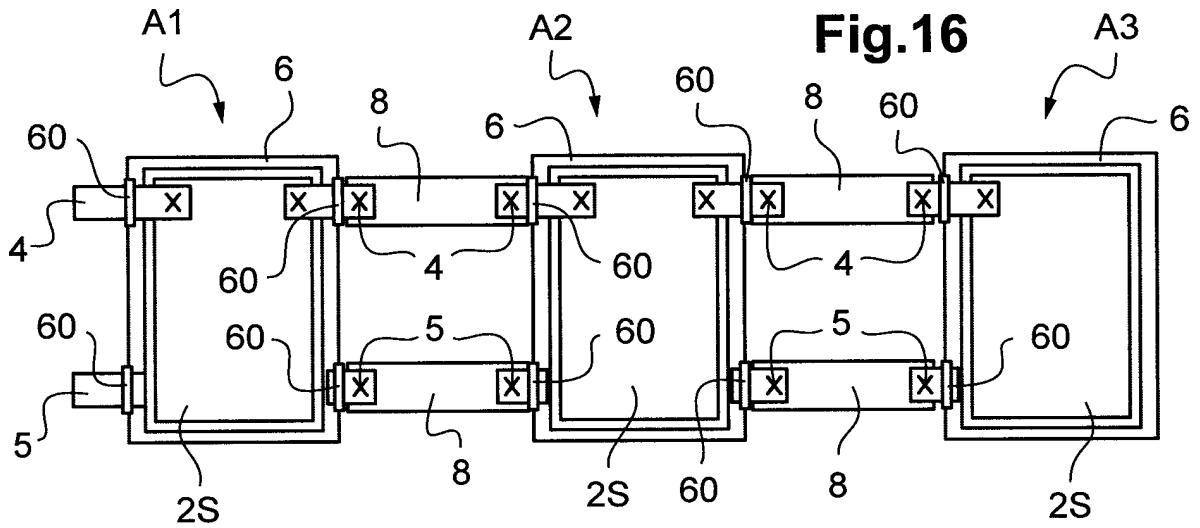


Fig.16



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

US 8 465 871 B2 (MOBIUS POWER INC) 18 juin 2013 (2013-06-18)

WO 2017/055705 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 6 avril 2017 (2017-04-06)

WO 2009/148971 A2 (MOBIUS POWER INC [US]; DAI HONGLI [US]; ERICKSON MICHAEL [US]; JUZKOW) 10 décembre 2009 (2009-12-10)

WO 2017/092901 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 8 juin 2017 (2017-06-08)

DE 10 2012 000819 A1 (LI TEC BATTERY GMBH [DE]) 18 juillet 2013 (2013-07-18)

US 2017/214031 A1 (LEE HYEOK-MOO [KR] ET AL) 27 juillet 2017 (2017-07-27)

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