

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 908 928**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **06 55015**

⑤1 Int Cl⁸ : *H 01 M 2/24 (2006.01), H 01 M 10/36, H 01 B 17/26*

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.11.06.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.05.08 Bulletin 08/21.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement public à caractère industriel et commercial — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *JOUANNEAU SI LARBI SEVERINE, MOURZAGH DJAMEL, JOST PIERRE, ROUAULT HELENE, LACHAU-DURAND ANTOINE et NICOLAS OLIVIER.*

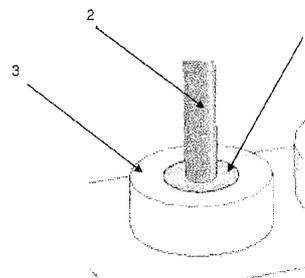
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : *CABINET LAURENT ET CHARRAS.*

⑤4 TRAVEERSEE ETANCHE POUR BATTERIE AU LITHIUM, SON PROCEDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION DANS UNE BATTERIE AU LITHIUM, ET BATTERIE AU LITHIUM METTANT EN OEUVRE UNE TELLE TRAVERSEE.

⑤7 Cette traversée verre-métal est constituée de verre (1), d'un pion métallique (2) et d'un corps (3).

Le verre est de type TA23 et le pion est réalisé à l'aide de platine iridié (90/10) massif.



FR 2 908 928 - A1



TRAVERSEE ETANCHE POUR BATTERIE AU LITHIUM, SON PROCEDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION DANS UNE BATTERIE AU LITHIUM, ET BATTERIE AU LITHIUM METTANT EN OEUVRE UNE TELLE TRAVERSEE.

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention concerne les batteries au lithium à haut potentiel, et plus particulièrement l'isolation électrique étanche de telles batteries.

- 10 Elle propose une traversée verre-métal associant un verre de type TA23 et un pion métallique réalisé en platine irridié massif dans un corps avantageusement réalisé en acier inoxydable SS304L, qui assure une étanchéité remarquable.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

15

Les accumulateurs ou batteries au lithium sont de plus en plus utilisés comme sources d'énergie autonome, en particulier dans les équipements portables, où ils tendent à remplacer progressivement les accumulateurs nickel-cadmium (NiCd) et nickel-hydrure métallique (NiMH).

20

Cette évolution découle du fait que les performances des accumulateurs au lithium, en termes de densité d'énergie (Wh/kg ou Wh/l), sont largement supérieures à celles des deux filières citées précédemment. Dans le domaine médical, certains équipements, éventuellement implantables, sont désormais équipés d'accumulateurs au lithium.

25

Dans l'application particulière des implants, des contraintes supplémentaires s'ajoutent, parmi lesquelles une durée de vie accrue (10 ans) et surtout une parfaite étanchéité du système complet sur la durée, associées à un souci de

30 miniaturisation.

30

- L'étanchéité parfaite d'un tel système est réalisée à ce jour par une traversée verre-métal comprenant un corps **3**, du verre **1** et un pion métallique **2**, tel qu'illustré à la figure 1. Cette traversée permet d'assurer l'isolement des deux polarités de la batterie, l'une assurée par le boîtier et l'autre par un pion métallique.
- 35

En termes d'enverrage, il doit en théorie exister une compatibilité entre le verre et le pion à enverrer. Une telle compatibilité est réalisée lorsque les coefficients de dilatation thermique respectifs sont proches (inférieures à $\pm 2 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).

- 5 Selon que le coefficient de dilatation thermique du verre est supérieur, inférieur ou à peu près égal à celui de l'élément métallique, la jonction résultante peut être sous compression, sous tension ou équilibrée, respectivement.

10 Le verre doit alors également être compatible avec le milieu avec lequel il est en contact. Dans le cas présent, il doit en particulier être insensible à l'attaque par les substances contenues dans la batterie au lithium, à savoir l'électrolyte corrosif (mélange organique de EC (éthylène carbonate), PC (propylène carbonate), DMC (diméthylcarbonate), etc., associé à un sel de lithium, en particulier LiPF_6 , et le lithium. Des verres couramment utilisés dans cette application sont le TA23 ou le
15 Cabal 12.

Le pion métallique doit également être stable à la fois chimiquement et électrochimiquement. Il en est de même pour le corps métallique.

- 20 Lors du process, l'ensemble préforme de verre/pion est généralement soumis à une température donnée, autour de 1.000°C , pour faire fondre la préforme et modifier la viscosité du verre, de manière à ce qu'il s'écoule et forme, une fois refroidi, l'élément de verre lié au pion métallique et à l'anneau du support (Figure
1).

25 Afin d'augmenter la densité d'énergie embarquée dans l'élément batterie lithium sans accroître ses dimensions, une solution consiste à utiliser un matériau d'électrode positive à plus haut potentiel d'insertion/désinsertion ($> 3,9\text{V}/\text{Li}^+/\text{Li}$) par rapport à ceux habituellement utilisés pour les applications implantables
30 (autour de $3\text{V}/\text{Li}^+/\text{Li}$).

Cette condition implique une nouvelle contrainte en termes de stabilité à un potentiel élevé. En effet, le métal utilisé ne doit pas s'oxyder à un tel potentiel, ce qui pourrait entraîner le relargage d'espèces ioniques indésirables à l'intérieur de
35 la batterie. Par ailleurs, ceci pourrait avoir une incidence sur l'étanchéité de la traversée sur de longues durées de vie.

Dans le document WO 03/041191, il est préconisé de réaliser un revêtement (« coating ») mécanique de platine sur un pion compatible avec du Cabal 12 en termes de coefficient de dilatation (par exemple SS446), formant ainsi le cœur de l'élément pion métallique. Toutefois, le pion, même revêtu d'un tel « coating » en platine, peut rester sensible aux potentiels élevés, notamment si le revêtement s'use au cours du temps.

Le document US 5 821 011 illustre la modification de la composition du verre Cabal 12, afin de faire varier le coefficient de dilatation du verre. Le but est d'obtenir des conditions idéales d'enverrage, à savoir des coefficients de dilatation thermique proches ($< +/- 2.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) et ainsi de pouvoir procéder à des enverrages avec du platine irridié par exemple. Les Cabal 12 modifiés de coefficient d'expansion thermique allant de 6,8 à $8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ peuvent être associés à du niobium ou du tantale massif, avec un revêtement éventuel de titane. Les Cabal 12 modifiés de coefficient d'expansion compris entre 8 et $9.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ peuvent être associés avec du platine, du platine irridié ou du titane.

On a décrit dans le document US 6 759 163 B, une traversée verre-métal réalisée à partir d'éléments de coefficient d'expansion thermique (CET) inhabituel :

- le CET du verre est bien plus bas (compris entre $6,3-6,5.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) que le CET du pion (compris entre $9,4-11,7.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) ;
- le CET du corps est similaire ou plus grand (compris entre $9,5-19.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) que celui du pion.

Le problème technique que se propose de résoudre la présente invention est donc de fournir de nouvelles formulations de traversée verre-métal, présentant une étanchéité améliorée, notamment dans le contexte des batteries au Lithium à haut potentiel.

OBJET DE L'INVENTION

Ainsi et selon un premier aspect, l'invention concerne une traversée verre-métal qui se caractérise par le fait que :

- le verre est de type TA23 ; et
- le pion est réalisé à l'aide de platine irridié (90/10) massif.

La formulation « verre de type TA23 » signifie que le verre est préférentiellement le TA23 (laboratoire Sandia), qui présente un coefficient d'expansion thermique de $6,3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, et pour lequel il a été précédemment démontré qu'il est résistant en milieu électrolytique organique (type EC, PC, DMC) associé à un sel de lithium comme LiPF₆, contenant donc potentiellement de l'acide fluorhydrique HF, très corrosif, utilisés pour certaines batteries Li-ion.

Cependant, d'autres verres peuvent être utilisés à condition qu'ils présentent une résistance et une valeur de CET proche de celle du TA23. C'est par exemple le cas du Cabal 12 qui présente un CET de $6,8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

En tant que pion métallique constituant le pôle positif, il est préconisé selon l'invention d'utiliser du platine iridié massif, constitué d'un alliage de platine et d'iridium à 90/10 en masse, présentant un coefficient CET égal à $8,7 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Ce matériau est parfaitement inerte chimiquement et électrochimiquement.

Une telle association n'était donc a priori pas évidente, du fait de l'incompatibilité des coefficients d'expansion thermique entre le verre et le pion métallique.

En outre, les coefficients d'expansion thermique des deux pions proposés sortent des gammes « idéales » d'enverrage et sont en dehors (CET plus faible ou au contraire bien plus élevé) des domaines de compatibilité définis dans le document US 6 759 163 B.

Une traversée verre-métal selon l'invention intègre avantageusement un corps (constituant le pôle négatif) réalisé en acier inoxydable SS304L (CET $19 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), présentant en outre l'avantage d'être parfaitement stable dans le contexte d'une batterie au lithium à haute performance.

Une traversée verre-métal selon l'invention présente des qualités remarquables :

- une bonne résistivité électrique ;
- une grande stabilité vis-à-vis de la corrosion ;
- une étanchéité inférieure ou égale à 10^{-8} mbar.l⁻¹.

Ces qualités permettent d'envisager son utilisation en tant qu'isolation électrique étanche dans des accumulateurs au lithium à haut potentiel ($\geq 3,85\text{V}$), pour des implants médicaux notamment.

L'invention concerne plus particulièrement les batteries contenant un électrolyte ou conducteur ionique constitué d'un sel dont le cation est au moins en partie l'ion lithium (LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCH_3SO_3 , ...) dans un solvant aprotique (par exemple éthylène carbonate, propylène carbonate, diméthylcarbonate, diéthylcarbonate, méthyléthylcarbonate).

Encore plus avantageusement, la batterie est composée de deux électrodes de matériaux d'insertion/désinsertion du lithium, séparées par un séparateur imbibé d'électrolyte.

Le matériau d'électrode positive est préférentiellement choisi dans le groupe des oxydes lamellaires de type LiMO_2 , où M est une combinaison de métaux comprenant au moins un métal de transition, et le matériau d'électrode négative est préférentiellement choisi dans le groupe comprenant le graphite, le lithium ou $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Selon un autre aspect, l'invention concerne également un procédé de fabrication d'une traversée verre-métal telle que décrite précédemment. Il s'avère que ce procédé est très simple.

Il comprend les étapes essentielles suivantes :

- assemblage de perle de verre de type TA23, d'un corps avantageusement en acier inoxydable SS304L, et d'un pion en platine iridié (90/10) massif ; en pratique, cette étape est réalisée sur un outillage en graphite.
- chauffage à haute température, avantageusement supérieure à 1.000°C , sous atmosphère réductrice. Cette atmosphère peut être obtenue en présence d'un mélange d'azote hydrogéné.

Avant l'assemblage, il est conseillé de nettoyer les pièces élémentaires pour éliminer toute trace de pollution (particules, résidus d'huile d'usinage...).

Après ce procédé, les traversées sont éventuellement envoyées en traitement de surface, pour éliminer la présence d'oxyde à la surface du corps en acier inoxydable.

Enfin, les traversées sont contrôlées en herméticité, isolement électrique ainsi que pour l'aspect visuel de la perle de verre.

REVENDICATIONS

1. Traversée verre-métal constituée de verre (1), d'un pion métallique (2) et d'un corps (3), *caractérisée* en ce que le verre est de type TA23 et en ce que le pion est réalisé à l'aide de platine iridié (90/10) massif.
2. Traversée verre-métal selon la revendication 1, *caractérisée* en ce que le corps (3) est réalisé en un acier inoxydable SS304L.
3. Traversée verre-métal selon l'une des revendications 1 et 2, *caractérisée* en ce qu'elle présente une étanchéité inférieure ou égale à 10^{-8} mbar.l⁻¹.
4. Procédé de fabrication d'une traversée verre-métal comprenant les étapes suivantes :
 - assemblage de perle de verre de type TA23, d'un corps avantageusement en acier inoxydable SS304L, et d'un pion réalisé en platine iridié (90/10) massif ;
 - chauffage à haute température, avantageusement supérieure à 1.000°C, sous atmosphère réductrice.
5. Procédé de fabrication d'une traversée verre-métal selon la revendication 4, *caractérisé* en ce qu'une fois la traversée réalisée, elle subit un traitement de surface du corps.
6. Utilisation d'une traversée verre-métal selon l'une des revendications 1 à 3 pour assurer l'isolation électrique entre les deux pôles d'une batterie au lithium.
7. Batterie au lithium équipée d'une traversée verre-métal selon l'une des revendications 1 à 3.
8. Batterie au lithium selon la revendication 7, *caractérisée* en ce qu'elle contient un électrolyte constitué d'un sel, dont le cation est au moins en partie l'ion lithium dans un solvant aprotique.

9. Batterie au Lithium selon la revendication 8, *caractérisée* :
- en ce que le matériau d'électrode positive est choisi dans le groupe comprenant les oxydes lamellaires de type LiMO_2 , où M est une combinaison de métaux comprenant au moins un métal de transition,
 - 5 ▪ et en ce que le matériau d'électrode négative est choisi dans le groupe comprenant le graphite, le lithium et l'oxyde $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

1 / 1

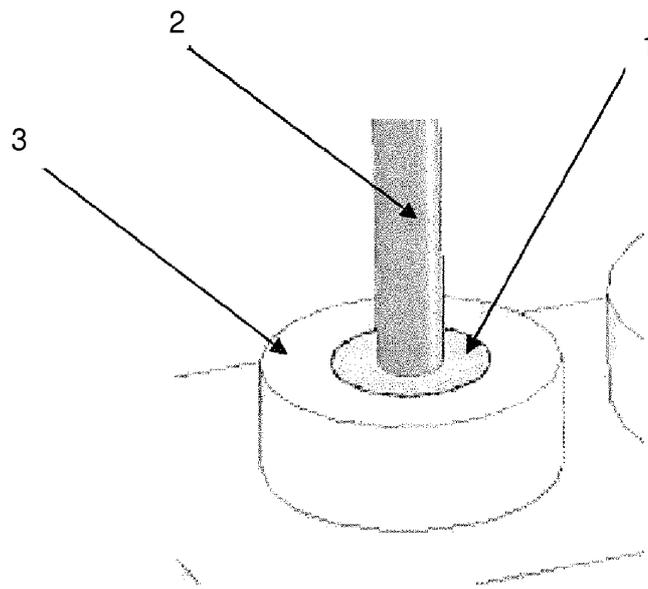
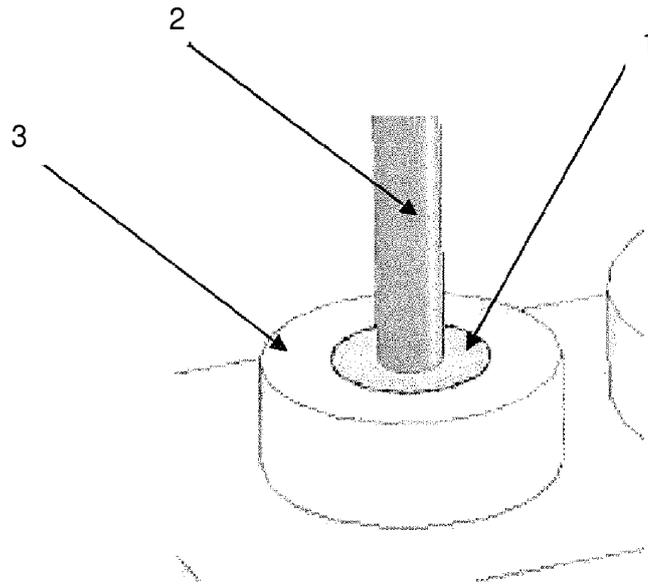


Figure 1

FIGURE POUR L'ABREGE





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 685514
FR 0655015

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2003/096162 A1 (LASATER BRIAN J [US] ET AL) 22 mai 2003 (2003-05-22) * le document en entier * -----	1,6-9	H01M2/24 H01M10/36 H01B17/26
X	US 2003/134194 A1 (LASATER BRIAN J [US]) 17 juillet 2003 (2003-07-17) * le document en entier * -----	1,6-9	
X	US 6 090 503 A (TAYLOR WILLIAM J [US] ET AL) 18 juillet 2000 (2000-07-18) * exemple 3 * -----	1,6-9	
D,X	US 5 821 011 A (TAYLOR WILLIAM J [US] ET AL) 13 octobre 1998 (1998-10-13) * exemple 3 * -----	1,6-9	
Y	US 2001/055716 A1 (FRYSZ CHRISTINE A [US] ET AL FRYSZ CHRISTINE A [US] ET AL) 27 décembre 2001 (2001-12-27) * tableaux 1,2 * -----	2	
Y	US 5 658 688 A (JOLSON JOSEPH D [US]) 19 août 1997 (1997-08-19) * colonne 6, alinéas 1,2 * -----	2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 juillet 2007		Koessler, Jean-Luc	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0655015 FA 685514**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 11-07-2007

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003096162 A1	22-05-2003	EP 1444741 A1 WO 03041191 A1 US 2005255380 A1	11-08-2004 15-05-2003 17-11-2005
US 2003134194 A1	17-07-2003	AU 2003212786 A1 EP 1464089 A1 WO 03061034 A1	30-07-2003 06-10-2004 24-07-2003
US 6090503 A	18-07-2000	AUCUN	
US 5821011 A	13-10-1998	AUCUN	
US 2001055716 A1	27-12-2001	AUCUN	
US 5658688 A	19-08-1997	JP 7302597 A	14-11-1995