



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

 (51) Int. Cl.³: H 01 M
H 01 M

 6/02
2/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



(12) FASCICULE DU BREVET A5

(11)

619 075

(21) Numéro de la demande: 270/78

(22) Date de dépôt: 11.01.1978

(30) Priorité(s): 21.01.1977 FR 77 01705

(24) Brevet délivré le: 29.08.1980

 (45) Fascicule du brevet
publié le: 29.08.1980

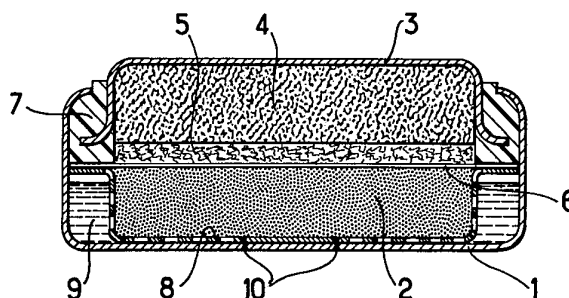
 (73) Titulaire(s):
SAFT - Société des Accumulateurs Fixes et de
Traction, Romainville (FR)

 (72) Inventeur(s):
Daniel Coueille, Poitiers (FR)

 (74) Mandataire:
Fulmen Electricité S.A., Rüschlikon

(54) Générateur électrochimique du type bouton.

(57) Il s'agit de générateurs électrochimiques de type bouton, c'est-à-dire comportant deux coupelles contenant des matières actives positive et négative, emboîtées l'une dans l'autre et isolées l'une de l'autre par un joint. La coupelle positive (1) renferme au moins un compartiment (9) situé entre elle et la matière positive (2), et délimité du côté de la matière positive par une feuille métallique perforée (8); le compartiment est rempli d'électrolyte lorsque les matières actives sont dans l'état où elles occupent le plus grand volume. Application aux piles au lithium dont la matière positive est l'oxyde cuivrique, l'oxyde de plomb ou le minium.



REVENDECATIONS

1. Générateur électrochimique de type bouton, comprenant une première coupelle métallique renfermant la masse active positive et servant de collecteur de l'électrode positive, une seconde coupelle métallique renfermant la masse active négative et servant de collecteur de l'électrode négative, un séparateur imbibé d'électrolyte entre les masses actives positive et négative, et un joint isolant entre les deux coupelles emboîtées, où les matières actives présentent globalement des volumes différents à l'état déchargé, caractérisé par le fait que la première coupelle renferme en outre au moins un compartiment situé entre ladite première coupelle et la masse active positive et délimité du côté de ladite masse par une feuille métallique perforée, ledit compartiment étant rempli d'électrolyte lorsque les matières actives du générateur sont dans l'état de charge où elles occupent le plus grand volume.

2. Générateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est du type primaire et que les matières actives présentent globalement le plus grand volume à l'état chargé.

3. Générateur selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'électrode négative est soluble.

4. Générateur selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la matière active négative est le lithium et que la matière active positive est choisie dans le groupe de l'oxyde cuivrique, l'oxyde de plomb PbO et le minium Pb_3O_4 .

5. Générateur selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le volume d'électrolyte contenu dans ledit compartiment est de l'ordre de 0,3 centimètres cube par ampère-heure de capacité.

La présente invention concerne les générateurs électrochimiques du type bouton et plus particulièrement les générateurs où les transformations subies par les matières électrochimiquement actives entraînent un changement de leur volume global entre l'état de charge et l'état de décharge. Par matières électrochimiquement actives on entend aussi bien les matières actives positives et négatives que l'électrolyte lorsque celui-ci participe aux réactions de charge et de décharge par au moins l'un de ses composants.

La plupart des générateurs de type bouton se composent d'une première coupelle métallique renfermant la masse active positive et servant de collecteur de l'électrode positive, d'une seconde coupelle métallique renfermant la masse active négative et servant de collecteur de l'électrode négative, d'un séparateur imbibé d'électrolyte entre les masses actives positives et négative, et d'un joint isolant entre les deux coupelles emboîtées, qui sert à la fois à isoler électriquement les coupelles et à assurer l'étanchéité de l'ensemble.

Dans de tels générateurs si les matières actives changent de volume entre l'état chargé et l'état déchargé il peut s'ensuivre suivant les cas un gonflement du bouton, ou au contraire la création d'un vide à l'intérieur du bouton. Afin d'éviter le premier cas, on peut prévoir pour le générateur un boîtier dont les dimensions correspondent à l'état où les matières actives occupent le plus grand volume, mais dans tous les cas, quand on passe de l'état de plus grand volume à l'état de plus petit volume, le vide qui se crée à l'intérieur entraîne certains inconvénients.

En ce qui concerne les générateurs primaires, le problème se pose en particulier avec certaines piles à électrode négative soluble où les produits de décharge de l'électrode négative se retrouvent dans le compartiment positif pendant que le compartiment négatif se vide peu à peu en commençant par la partie voisine de séparateur. Si la migration des produits de décharge vers le compartiment positif n'entraîne pas de gonflement suffi-

sant de la matière active positive, il peut en résulter une rupture du contact ionique entre les deux électrodes, leur distance ayant augmentée. La décharge s'arrête donc prématurément.

La présente invention permet de remédier à cet inconvénient.

Elle a pour objet un générateur électrochimique de type bouton, comprenant une première coupelle métallique renfermant la masse active positive et servant de collecteur de l'électrode positive, une seconde coupelle métallique renfermant la masse active négative et servant de collecteur de l'électrode négative, un séparateur imbibé d'électrolyte entre les masses actives positive et négative, et un joint isolant entre les deux coupelles emboîtées, où les matières actives présentent globalement des volumes différents à l'état chargé et à l'état déchargé, caractérisé par le fait que la première coupelle renferme en outre au moins un compartiment situé entre ladite première coupelle et la masse active positive et délimité du côté de ladite masse par une feuille métallique perforée, ledit compartiment étant rempli d'électrolyte lorsque les matières actives du générateur sont dans l'état de charge où elles occupent le plus grand volume.

De cette manière l'électrolyte contenu dans ledit compartiment est appelé par capillarité dans les vides créés dans le compartiment médian par la diminution de volume global des matières actives et la réaction électrochimique peut continuer jusqu'à transformation complète des matières actives, si le volume d'électrolyte prévu en plus est adéquat.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants illustrés par le dessin annexé où :

- La figure 1 représente schématiquement, en coupe, un générateur selon l'invention,
- la figure 2 représente de la même manière une réalisation différente d'un générateur selon l'invention,
- la figure 3 représente de la même manière une troisième réalisation d'un générateur selon l'invention.

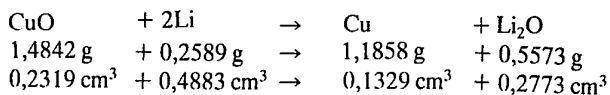
Sur la figure 1, le générateur électrochimique comprend un boîtier formé par des coupelles 1 et 3, les bords de la coupelle 1 étant rabattus sur les bords de la coupelle 3 avec interposition d'un joint plastique 7 entre les deux. Les deux coupelles sont en acier nickelé (ou en acier inoxydable), et le joint 7 est en polypropylène. Une masse active positive 2 contenue dans la coupelle 1 est un mélange de matière active positive et d'un conducteur électronique. La matière active positive est choisie parmi l'oxyde cuivrique et l'oxyde de plomb PbO ou le minium Pb_3O_4 ; le conducteur électronique peut être du graphite ou un métal, de préférence un métal diminuant ou supprimant la pointe de tension initiale de la décharge du générateur, tel que le zinc, le plomb ou l'étain comme décrit dans le brevet suisse n° 600 595. Une masse active négative 4 contenue dans la coupelle 3 est du lithium. Un séparateur interposé entre les masses 2 et 4 se compose de deux couches, une couche 5 en un feutre collulose hydrophile et une couche 6 constituée d'une feuille formant barrière pour les particules de masse active.

La masse active positive 2 a été comprimée dans une coupelle 8 perforée en acier nickelé (ou en acier inoxydable) dont le fond est en contact étroit avec le fond de la coupelle 1, auquel il peut être soudé en 10 pour améliorer la conductivité. La coupelle 8 ménage autour de la masse positive un espace annulaire 9 qui est rempli d'électrolyte quand la pile est à l'état frais. Lors de la décharge du générateur la masse active 4 diminue de volume car le lithium passe en solution et migre vers le compartiment positif où il s'insère sous forme d'oxyde de lithium Li_2O dans les pores de la masse positive 2.

L'électrolyte porté par le séparateur 5 ne remplit plus le compartiment médian dont le volume a augmenté. L'électrolyte contenu dans le compartiment annulaire 9 passe alors dans les espaces capillaires vides d'abord de la masse positive, puis du

séparateur 5, et la décharge peut se poursuivre sans augmentation de la résistance interne du générateur.

Le volume intérieur du compartiment 9 est choisi de l'ordre de $0,3 \text{ cm}^3$ par ampère-heure. Il est aisé de se rendre compte de la variation du volume global des matières actives en considérant la réaction de décharge de la pile lithium-oxyde cuivrique : on indique ci-dessous les poids (en g) et les volumes (en cm^3) des ces matières par ampère-heure.



soit $0,7202 \text{ cm}^3 \rightarrow 0,4102 \text{ cm}^3$

La diminution de volume par ampère-heure est donc $0,31 \text{ cm}^3$.

Un calcul analogue aboutit à des résultats voisins de $0,3 \text{ cm}^3$ pour les oxydes de plomb également.

Sur les figures 2 et 3 les mêmes références que celles de la figure 1 désignent des composants identiques.

Sur la figure 2 on a représenté une autre forme de la cloison perforée délimitant le compartiment annulaire contenant la réserve d'électrolyte. La coupelle 8 de la figure 1 est remplacée par un anneau 11 qui délimite l'espace annulaire 9, tandis que la masse positive 2 est en contact direct avec le fond de la coupelle 1.

La figure 3 représente encore une autre réalisation selon l'invention. Le compartiment 9 est cette fois délimité par une coupelle perforée 12 dont les bords sont en contact étroit avec le fond de la coupelle 1 et peuvent y être soudés. Le montage est un peu plus difficile que pour les générateurs des figures 1 et 2, mais le fonctionnement est le même.

Bien entendu d'autres réalisations peuvent être obtenues par modification de détail, comme la modification de la forme de la paroi perforée délimitant le compartiment 9, sans pour autant sortir de l'esprit de l'invention.

FIG.1

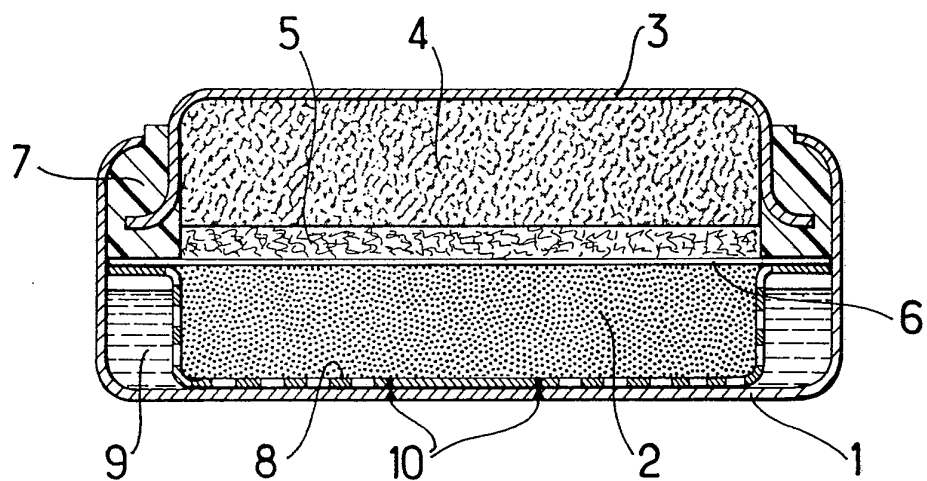


FIG.2

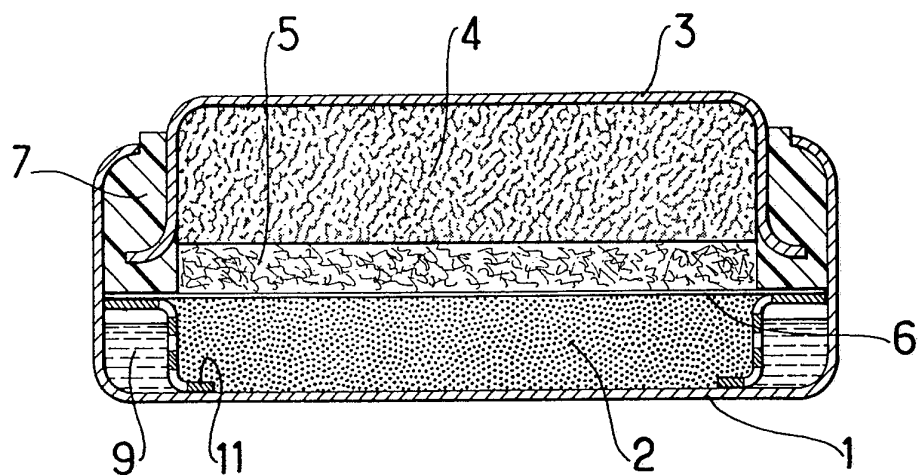


FIG.3

