

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 16765

(54) Piles électrochimiques non aqueuses rechargeables.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 10/36, 6/16.

(22) Date de dépôt..... 3 septembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 12 septembre 1980, n° 186 868.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 11 du 19-3-1982.

(71) Déposant : Société dite : DURACELL INTERNATIONAL INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : William Lee Bowden et Arabinda Narayan Dey.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention est relative à des piles non aqueuses, rechargeables à la température ambiante, comportant des anodes formées par des métaux actifs, tels le lithium, et elle se rapporte plus particulièrement à
5 des piles de ce genre comportant des solvants électrolytiques/dépolarisants cathodiques à base de dioxyde de soufre.

On a fait beaucoup de tentatives pour développer une pile au lithium rechargeable, utilisable à température ambiante, viable, pratique et acceptable sur le
10 marché, qui présenterait les avantages, par rapport aux batteries plomb-acide et nickel-cadmium rechargeables courantes, d'un plus haut rendement, d'un plus faible poids et d'une plus longue durée d'utilisation primaire, en arrivant ainsi à une plus longue période de temps entre les cycles de charge. De telles tentatives ont eu des degrés divers de succès. D'ailleurs, ces piles n'ont que rarement atteint des rendements de réutilisations supérieurs à 80% sur des cycles prolongés de charge et de
15 décharge. Ces rendements d'utilisation pratique doivent être distingués des rendements très élevés de placage de lithium car le lithium quitte en vue d'un placage les solutions d'électrolyte couramment utilisées dans les piles au lithium, avec un rendement voisin de 100%
20 (le courant d'échange de la réaction $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ est très élevé, de l'ordre de $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$). Les rendements de réutilisations sont en outre en rapport avec l'oxydation anodique ultérieure du lithium plaqué, au cours de laquelle l'efficacité du lithium plaqué en tant que matière
25 anodique diminue généralement de manière rapide lors des utilisations et réutilisations en dépit des hauts rendements de placage.
30

On a avancé plusieurs raisons quant à l'inefficacité du lithium plaqué pour une oxydation anodique répétée et aussi quant à l'inefficacité des piles contenant des anodes comportant un tel lithium. Une raison donnée est que le lithium est déposé sous la forme de dendrites et s'enrobe, particulièrement au point de contact étroit avec le support d'anode, d'une pellicule isolante qui isole électriquement ce lithium du support d'anode, malgré sa présence physique sur cette anode. Les dendrites de lithium plaqué, au fur et à mesure qu'elles sont isolées du point de vue électrique, deviennent indisponibles pour une oxydation anodique efficace durant la décharge. De plus, les dendrites de lithium plaqué sont fragiles et peuvent aisément se séparer mécaniquement du support d'anode. Le lithium séparé, comme il est insoluble dans l'électrolyte, est perdu dans la décharge et est aussi perdu pour un placage ultérieur. Le rendement est par conséquent réduit par l'épuisement du lithium disponible pendant les utilisations répétées.

Le lithium isolé électriquement résulte généralement de l'interaction du lithium avec le ou les solvants organiques utilisés dans les piles. Au fur et à mesure des réutilisations de celles-ci, le lithium métallique se dépose sous la forme de dendrites ayant des aires élevées et qui, par conséquent, réagissent dans une mesure de plus en plus grande avec le solvant électrolytique, en particulier au site de placage, pour former des pellicules superficielles isolantes d'une aire de plus en plus grande, de sorte que le lithium plaqué devient de plus en plus isolé du point de vue électrique par rapport à l'anode. Ces pellicules, lorsqu'elles sont formées dans une mesure importante, tendent aussi à réduire la vitesse à laquelle les cations de lithium pénètrent en solution

et, par conséquent, elles peuvent aussi réduire la capacité de fonctionnement des piles. De plus, les produits de réaction du lithium avec les solvants électrolytiques couramment utilisés sont d'une nature irréversible (en particulier en ce qui concerne les solvants). En conséquence, au cours d'utilisations répétées, le solvant électrolytique lui-même s'épuise avec une perte de conductivité et de rendement de la pile. Les produits de réaction formés au départ des solvants ont également tendance à agir en tant qu'impuretés préjudiciables, amoindrissant également la capacité de fonctionnement de la pile. En outre, même le lithium contenu dans ces produits de réaction peut aussi être perdu, ce qui provoque une réduction croissante du lithium disponible pour les réutilisations.

A titre d'exemple, le carbonate de propylène réagira avec le lithium pour former une pellicule isolante de carbonate de lithium et du propylène gazeux, qui ne peuvent pas réagir de manière inverse pour former le solvant d'origine. Bien que la récupération d'une certaine quantité du lithium soit possible lors d'une mise en charge, le carbonate de lithium n'est toutefois pas réversible de façon efficace en ses éléments constitutifs. Une certaine quantité de lithium est par conséquent perdue pour d'autres utilisations. De même, d'autres solvants, tels que le tétrahydrofur et l'acétonitrile, forment des produits de réaction complexes avec le lithium, ces produits étant également irréversibles. En fait, les solvants organiques, du fait de leur nature propre, doivent réagir avec l'anode en lithium. Pour dissoudre les sels électrolytiques nécessaires pour la conductivité, les électrolytes organiques doivent être assez polaires, et c'est cette caractéristique effective qui amène de tels

solvants à réagir avec le lithium pour former les produits de réaction irréversibles.

Pour obtenir une pile rechargeable de haute efficacité suivant la présente invention, le lithium plaqué devrait être d'un caractère dendritique réduit et il ne devrait pas être enrobé d'une pellicule isolante non réversible. Il est également essentiel qu'il y ait une utilisation complète de pratiquement tous les composants actifs de la pile, sans introduction ou formation de sous-produits supplémentaires de réaction, qui seraient d'une nature irréversible. En conséquence, les co-solvants et les solvants organiques libres sont exclus des piles suivant la présente invention. En outre, bien qu'on ait signalé que le problème du rendement des réutilisations est inhérent aux piles au lithium et à solvants organiques, les piles ne comportant que des composants inorganiques, tels qu'une pile au lithium avec un dépolarisant cathodique/solvant formé par du chlorure de thionyle inorganique, peuvent soulever des problèmes similaires de réutilisations inefficaces. La réaction du chlorure de thionyle avec le lithium donne des produits de réaction constitués par du chlorure de lithium et par une espèce "SO" instable, qui ne peuvent pas se recombinaison de façon efficace pour reformer les matières de départ. C'est ainsi que le solvant électrolytique/dépolarisant cathodique, même s'il est inorganique, ne doit réagir avec le métal d'anode que dans une mesure permettant uniquement la formation de produits de réaction totalement réversibles.

On a récemment découvert des matières dépolarisantes pour cathodes, qui sont en elles-mêmes fortement rechargeables. Des exemples de matières de ce genre sont constitués par des composés de chalcogénures de métaux en

couches, décrits par Whittingham dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.009.052, suivant lequel on prévoit l'intercalation d'ions de lithium dans l'espace compris entre les couches sans qu'il y ait de réactions complètes. Cette propriété rend cette matière réversible et rechargeable de façon efficace. Toutefois, ces matières sont utilisées dans des piles au lithium à température ambiante avec des électrolytes organiques, de sorte que la pile, dans son ensemble, n'est pas rechargeable de façon efficace.

On a procédé à diverses tentatives pour améliorer le rendement et la capacité de recharge des anodes en lithium dans des piles non aqueuses. Ces tentatives ont généralement essayé de réduire au minimum le placage dendritique du lithium, en utilisant divers moyens, tels que des additifs, la prévision d'un alliage pour l'anode en lithium, l'utilisation de sels et de solvants électrolytiques particuliers, etc. Dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.953.302 et 4.091.152, on a décrit l'utilisation d'additifs formés par des sels métalliques, ces additifs comprenant des métaux qui sont réductibles par le lithium et qui se plaquent avec celui-ci lors d'une mise en charge, pour former des produits métalliques ou des alliages riches en lithium. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.928.067, on a signalé que l'utilisation d'éthers de polyalkylène glycol améliore les caractéristiques de réutilisations des piles au lithium, par une amélioration de la morphologie du lithium plaqué. Bien que ces solutions améliorent la capacité de recharge : des piles, celles-ci contiennent encore des éléments organiques qui excluent la possibilité d'obtenir des piles rechargeables réellement efficaces. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.139.680,

on a signalé qu'un placage dendritique de lithium dans des piles secondaires peut être empêché de façon efficace grâce à l'utilisation de sels électrolytiques formés par des clovoborates. Toutefois, ces sels électrolytiques sont difficiles à synthétiser et sont par conséquent très coûteux. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.580.828, on a envisagé des concentrations particulières des sels électrolytiques et des limites spécifiques pour les densités de courant, les caractéristiques de dépôt du lithium étant améliorées si on observe ces concentrations et ces limites. D'autres procédés permettant d'améliorer la capacité de recharge du lithium plaqué supposent l'utilisation initiale d'anodes en alliages de lithium, en particulier des alliages avec l'aluminium, et ce comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.002.492.

Des améliorations générales aux piles rechargeables au lithium supposent l'utilisation de sels de lithium inorganiques complexés à titre d'agents de transfert de charge (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.746.385) et l'utilisation judicieuse de co-solvants organiques avec le SO_2 afin d'améliorer la solubilité des sels électrolytiques (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.953.234). L'utilisation de solvants relativement stables par rapport à l'anode en lithium a en fait été signalé comme étant nécessaire, dans des brevets tels que le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.549.188, pour amener une amélioration de la capacité de rechargement des piles.

Divers systèmes exigeant des pièces mécaniques externes englobent les piles au lithium fondu (qui ne sont pas sujettes de façon inhérente à un placage dendritique), ces piles exigeant des systèmes coûteux de chauff-

fage et de blindage mais constituant les piles au lithium rechargeables les plus efficaces en pratique car elles ne comportent ni dendrites ni pellicules sur le lithium fondu. D'autres systèmes supposent la réutilisation périodique d'électrolytes, comme suivant le brevet des
5 Etats-Unis d'Amérique n° 4.154.902, ce système exigeant toutefois des mécanismes complexes de circulation.

Les procédés électrolytiques pour le dépôt de lithium exigent toutefois généralement des véhicules for-
10 més par des solvants organiques pour le sel électrolytique, en vue d'obtenir une haute conductivité et un placage efficace du lithium métallique. Des exemples de procédés de dépôt de lithium de ce genre sont donnés dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.791.945 et
15 3.580.828. De même, des piles telles que décrites précédemment (sauf celles contenant des clovoborates comme sels électrolytiques) exigent des solvants organiques pour arriver à une haute conductivité et à un placage efficace du lithium.

20 On a décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.493.433, le dépôt électrolytique de lithium dans le cas d'un électrolyte constitué de lithium et de tétrachloraluminate de sodium ou de lithium et de tétrabromaluminate de sodium, dissous dans du dioxyde
25 de soufre pur (sans co-solvants organiques). Toutefois, le rendement de décharge de ces piles est sévèrement limité, la capacité de décharge étant sensiblement inférieure à la capacité théorique. Comme les sels énumérés sont cités comme étant les seuls sels ayant une solubilité et
30 une conductivité suffisantes dans du SO_2 liquide pur pour assurer un placage efficace, des piles comportant d'autres sels dans du SO_2 liquide ont généralement exigé l'utilisation supplémentaire de co-solvants organiques, et ce

comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.953.234 et comme il en a été question précédemment.

Un but de la présente invention est de prévoir une pile au lithium ou comportant un autre métal alcalin ou alcalino-terreux, inorganique, rechargeable à la température ambiante, très efficace, ne comportant pratiquement que des produits de réaction réversibles, cette pile pouvant à la fois se décharger de façon efficace et se recharger pratiquement complètement sur des périodes prolongées d'utilisations.

Ces buts, caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement encore de la description détaillée suivante donnée avec référence au dessin annexé.

La Figure unique montre un profil de tension de cycles de charge et de décharge d'une pile suivant la présente invention.

La présente invention concerne, d'une façon générale, une pile pouvant être rechargée de façon efficace, non aqueuse, totalement inorganique, comportant une anode en lithium ou en un autre métal actif (généralement un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un alliage de métaux de ce genre), un solvant électrolytique totalement inorganique, consistant essentiellement en dioxyde de soufre qui peut également agir comme dépolarisant de cathode (avec une cathode généralement en carbone inerte) et un sel de gallium inorganique, tel qu'un halogénure de gallium, comportant des cations du métal d'anode, en particulier du LiGaCl_4 (comportant un cation de lithium et un anion GaCl_4^- dans une pile à anode en lithium), dissous dans le solvant électrolytique formé par le dioxyde de soufre. D'autres sels de gallium sont $\text{Li}_2\text{O}(\text{GaCl}_3)_2$ et $\text{Li}_2\text{S}(\text{GaCl}_3)_2$ (avec des cations de lithium

et des anions respectifs $O(GaCl_3)_2^{-2}$ et $S(GaCl_3)_2^{-2}$,
décrits dans un autre brevet de la demanderesse. Avec
le solvant électrolytique formé par le SO_2 , on peut éven-
tuellement utiliser aussi un dépolarisant cathodique so-
5 lide, totalement réversible, tel qu'un composé d'inter-
calation. Des exemples de tels dépolarisants cathodiques
solides sont l'oxyde de chrome (Seloxette), le disulfure
de titane, le dioxyde de manganèse, etc. La pile est
rechargeable de manière efficace car toutes les réac-
10 tions qui s'y développent, y compris les réactions in-
ternes entre les composés de la pile, par exemple entre
l'anode en lithium et le solvant formé par le SO_2 et les
réactions propres aux piles électrochimiques, ne donnent
pratiquement que des produits réversibles, par exemple
15 du dithionite de lithium qui est réversible à 100% lors
d'une recharge ou du lithium intercalé ou ayant réagi de
façon similaire, qui est également totalement réversible.
De plus, l'utilisation des sels de gallium réduit aussi
de façon appréciable le placage dendritique.

-20 D'une façon générale, tous les co-solvants
organiques couramment utilisés dans des piles au lithium/
 SO_2 non aqueuses, par exemple le carbonate de propylène,
l'acétonitrile, le tétrahydrofuranne, le dioxolane, la
gamma-butyrolactone, etc, sont préjudiciables à titre de
25 co-solvants dans le cas de la présente invention, car ils
ont tendance à former des produits de réaction complexes
non réversibles avec les anodes en métaux actifs, par
exemple les anodes en lithium. De ce fait, une exigence
de la présente invention est que le solvant électrolyti-
30 que soit totalement inorganique. Il n'est toutefois pas
suffisant que le solvant électrolytique soit totalement
inorganique car le solvant inorganique le plus couramment
utilisé dans des piles totalement inorganiques, à savoir

le chlorure de thionyle, forme également des produits de réaction irréversibles avec une anode en métal actif, par exemple une anode en lithium. En conséquence, le solvant inorganique suivant la présente invention est plus particulièrement du SO_2 qui réagit avec le lithium en vue de la formation de dithionite de lithium totalement réversible. Toutefois, le dioxyde de soufre est un solvant relativement mauvais pour les sels de lithium car il constitue un solvant accepteur qui interrèagit principalement avec l'anion du sel électrolytique plutôt qu'avec le cation. En conséquence, pour favoriser la solubilité et la productivité, on a invariablement combiné avec le SO_2 des solvants organiques (normalement des solvants donneurs) afin d'assurer la solvatation, les solvants organiques assurant la solvatation des cations du sel électrolytique, comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.153.234. Les seuls sels qui y sont décrits comme étant, d'une façon générale, suffisamment solubles dans le SO_2 seul sont les clovoborates, les borates et les tétrachloraluminates de lithium et de sodium mentionnés précédemment. Toutefois, bien qu'un sel puisse être soluble dans le SO_2 , il doit également donner une solution conductrice pour les cations (plus de $1 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pour qu'on puisse le considérer comme formant un électrolyte acceptable. C'est ainsi que des matières, comme le LiAlCl_4 , qui sont solubles et conductrices de l'électricité dans le SO_2 , ne conviennent néanmoins pas, d'une façon générale, pour les piles de la présente invention, à cause de la faible conductivité cationique de l'électrolyte. Les clovoborates qui sont solubles et conducteurs pour les cations sont par contre très coûteux. On a découvert que les sels électrolytiques suivant la présente invention, qui sont

en particulier des sels de gallium, comme les halogénures, avec des cations du métal d'anode, sont solubles et de bons conducteurs cationiques dans le SO_2 pur. De plus, lorsqu'on les compare aux clovoborates, ces sels de gallium sont relativement peu coûteux.

Il est préférable que le métal de l'anode soit placé sur un support formé par une feuille métallique. Un support préféré pour une anode en lithium est constitué par une feuille de cuivre, le lithium étant appliqué sur les deux faces de ce cuivre pour former ainsi un ensemble feuilleté.

Avec un dépolarisant cathodique formé par du SO_2 , la cathode est constituée par une matière inerte, telle que du carbone, placée sur un support habituellement métallique, tel qu'un support en métal expansé, par exemple en aluminium.

Le sel d'halogénure de gallium tout particulièrement préféré, présentant la conductivité requise dans le SO_2 sans qu'il faille prévoir de co-solvants organiques, est un sel comportant un anion tétrachlorure de gallium, par exemple le sel LiGaCl_4 , que l'on utilise dans une pile à anode en lithium, de la façon décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.177.329. Dans ce brevet, on a plus particulièrement décrit ce sel de gallium comme étant utilisé dans une pile contenant du SOCl_2 inorganique, qui n'est pas rechargeable comme dans le cas de la présente invention. On a découvert que de tels sels peuvent être formés in situ dans un solvant de SO_2 pur par réaction entre, par exemple, du LiCl et du GaCl_3 , pour former du LiGaCl_4 . Cette formation dans du SO_2 s'ajoute à la formation de sel in situ dans un solvant de SOCl_2 , comme décrit dans le brevet qui vient d'être cité.

On peut également préparer le sel LiGaCl_4 par une fusion directe de LiCl et de GaCl_3 , c'est-à-dire en faisant fondre ces matières ensemble en quantités stoechiométriques et en permettant ensuite la cristallisation de la masse fondue.

Comme illustré par le Tableau I, le sel électrolytique LiGaCl_4 donne une haute conductivité cationique sur une large gamme de températures, même s'il est dissous dans un solvant électrolytique relativement pauvre de SO_2 pur:

TABLEAU I

Température	Conductivité (LiGaCl_4 1M- SO_2) (ohm cm) ⁻¹
40°C	5,32 x 10 ⁻²
30°C	5,27 x 10 ⁻²
20°C	5,17 x 10 ⁻²
10°C	5,05 x 10 ⁻²
0°C	4,76 x 10 ⁻²
-10°C	4,45 x 10 ⁻²
-16,8°C	4,19 x 10 ⁻²

On a également découvert que le sel LiGaCl_4 mentionné ci-dessus réduit le placage dendritique des matières d'anode, comme le lithium, car les solutions électrolytiques restent sans particules de lithium et avec une quantité limitée de précipités insolubles, même après des utilisations répétées. On estime également que, comme la solution électrolytique reste sans particules de lithium de ce genre, le sel LiGaCl_4 forme également une sorte de piège durant la mise en charge, pour piéger les dendrites de lithium détachés, ainsi que le lithium provenant des produits de réaction du lithium à la fois à l'anode et à la cathode. Il en résulte que les produits formés au cours de la réaction dans la pile, même s'ils

sont isolés des supports d'anode ou de cathode, sont renvoyés en solution pour reformer le métal d'anode et le solvant électrolytique.

Pour illustrer plus complètement encore l'efficacité de la présente invention dans l'obtention d'une pile rechargeable de manière efficace, on donne ci-après divers exemples et des résultats comparatifs (par rapport à d'autres matières de la technique antérieure). Il sera toutefois entendu que ces Exemples ne sont donnés qu'à titre de comparaison et ne constituent donc nullement une limitation quelconque du cadre du présent brevet.

Exemple 1

On construit une pile du type "D" comprenant une feuille de lithium enroulée (50,8 cm x 4,13 cm x 0,03 cm) et des électrodes en carbone poreux (support en aluminium métallique expansé) (50,8 cm x 4,4 cm x 0,063 cm) avec un séparateur en polypropylène entre elles. Cette pile est chargée d'une solution de LiGaCl_4 1M dans du SO_2 pur (environ 40 g). La capacité théorique de l'anode en lithium est d'environ 13 Ah et la capacité du SO_2 est d'environ 14 Ah. La pile est soumise, à 0,5 A, à des utilisations comprenant des décharges de 2 heures, suivies par des charges de 2 heures également. Les profils de tension du second et du soixante-neuvième cycle (une défaillance de la pile se produit brusquement après ce dernier) sont présentés par le dessin annexé. Il y a un changement presque négligeable dans les tensions de décharge et de charge, ce qui montre donc un rendement de presque 100% dans les utilisations périodiques de la pile. La capacité de recharge seule n'est toutefois pas un critère suffisant quant à l'utilité d'une pile. Une pile doit également présenter de bonnes caractéristi-

ques en tant que pile primaire. Les Exemples 2-4 suivants illustrent la capacité de fonctionnement sous ce rapport des piles de la présente invention.

Exemple 2

5 On construit une pile du type "D" comme dans le cas de l'Exemple 1 et on la polarise à la température ambiante (25°C) et à -30°C, les résultats obtenus étant présentés par le Tableau suivant.

TABLEAU II

10	(A)	Volts à 25° C	Volts à -30° C
	Circuit ouvert	2,91	2,97
	0,026	2,89	2,85
	0,050	2,89	2,80
	0,10	2,87	2,75
15	0,25	2,84	----
	0,35	----	2,58
	0,50	2,79	2,53
	1,0	2,63	----
	1,5	2,58	2,32
20	2,0	2,53	2,27
	3,0	2,47	2,15
	5,0	----	1,85

Les tensions relativement élevées obtenues pour des courants supérieurs à 1 A montrent la haute conducti-
 25 vité du sel électrolytique et la bonne capacité de fonctionnement de la pile à la température ambiante et aux basses températures.

Exemples 3-4

On a construit deux piles du type "D" comme
 30 dans le cas de l'Exemple 1 et on les a déchargées à diverses allures et températures, les conditions et les résultats étant donnés par le Tableau III suivant.

TABLEAU III

Ex. n°	Température	Charge ou taux de décharge	Capacité, jusqu'à 2V
3	-30°C	4,4 ohms	3,5 Ah
5 4	25°C	0,25 A	0,0 Ah

Comme la pile a une capacité théorique de 10 Ah (C limité), la capacité à température ambiante obtenue (90%) à un taux de 0,25 A indique une très bonne performance en tant que pile primaire. La valeur de 3,5 Ah obtenue à -30°C est également excellente pour une performance à basse température.

Exemple 5

Une pile réalisée comme dans le cas de l'Exemple 1 mais avec une anode formée par deux feuilles (0,025 cm) de lithium comprenant entre elles un support formé par une feuille de cuivre est utilisée de manière répétée à 0,10 A avec décharge et charge de 10 heures. La pile donne environ 104 Ah, c'est-à-dire environ cinq fois la capacité initiale du lithium.

Exemple 6

On réalise une pile en verre, en utilisant une anode en lithium de 2 cm x 0,5 cm et une cathode en carbone catalytique de 2,0 cm x 0,5 cm, avec environ 20 cm³ d'un électrolyte formé par du LiGaCl₄ 1M dans du SO₂ pur. Cette pile est déchargée à 1 mA/cm² pendant 5 heures, puis rechargée à 1 mA/cm² pendant 5 heures. Après quinze cycles, la surface de lithium est propre et ne comporte pas de dendrites, l'électrolyte restant clair.

Exemple 7

On a réalisé deux piles comme dans le cas de l'Exemple 1, l'une d'entre elles ayant un électrolyte de LiAlCl₄ 1M dans du SO₂ pur comme dans le cas du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.493.433. Les piles sont

déchargées et on obtient les résultats donnés par le Tableau IV.

TABLEAU IV

Electrolyte	Tension à vide	Capacité (taux de décharge de 0,25A)
LiGaCl ₄ 1M	2,94V	9,0 Ah
LiAlCl ₄ 1M	3,26	0,38

Il est évident de la comparaison précédente que l'électrolyte de LiAlCl₄ suivant la technique antérieure ne donne qu'une capacité minimale en tant que pile primaire dans du SO₂ pur et ne convient certainement pas pour les piles secondaires ou rechargeables suivant la présente invention. On peut également noter que le LiAlCl₄ est le sel électrolytique le plus intéressant dans des piles totalement inorganiques comportant des anodes en lithium et des solvants électrolytiques/dépolarisants cathodiques formés par du chlorure de thionyle.

Les Exemples suivants sont présentés pour illustrer plus complètement encore la capacité de recharge des piles suivant la présente invention sous des conditions variables d'utilisations.

Exemples 8-10

On a réalisé trois piles suivant l'Exemple 5 et on les a soumises à des utilisations périodiques sous les conditions et avec les résultats présentés par le Tableau V.

TABLEAU V

Ex. n°	Conditions d'essai (décharg. et charge)	Capacité (Ah)	Utilisation	
			Li	SO ₂
30	8 0,5 A x 2 hres	73	360%	570%
	9 0,25A x 4 hres	66	330%	500%
	10 0,5A (décharge jusqu'à 2,5V, charge à 3,5V)	80	400%	600%

Les Exemples précédents n'ont été donnés qu'à titre d'illustration seulement car des modifications dans la structure des piles et dans leurs pièces constitutives restent bien entendu dans le cadre du présent
5 brevet.

REVENDICATIONS

1. Pile électrochimique, non aqueuse, rechargeable, comprenant une anode en métal actif et un sel électrolytique comportant un cation du métal d'anode et
5 un anion, caractérisée en ce que l'anion comprend des atomes de gallium et d'halogène et en ce que le sel est dissous dans un solvant totalement inorganique, qui consiste essentiellement en dioxyde de soufre.
2. Pile suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'anode est constituée de lithium ou d'un
10 alliage de celui-ci.
3. Pile suivant la revendication 2, caractérisée en ce que le lithium ou son alliage est placé sur un support métallique.
4. Pile suivant la revendication 3, caractérisée en ce que le support métallique consiste en une feuille
15 métallique placée entre deux couches de lithium ou de son alliage.
5. Pile suivant l'une ou l'autre des revendications 3 et 4, caractérisée en ce que le support métallique est formé de cuivre.
20
6. Pile suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le dioxyde de soufre constitue également le dépolarisant cathodique de la pile.
25
7. Pile suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une cathode en carbone inerte.
8. Pile suivant la revendication 7, caractérisée en ce que le carbone est prévu sur un support en aluminium expansé.
30
9. Pile suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend un dépôt

larisant cathodique solide qui, lorsqu'il réagit avec les cations du métal actif de l'anode, durant la décharge de la pile, forme un produit totalement réversible lors de la mise en charge de cette pile.

5 10. Pile suivant la revendication 9, caractérisée en ce que le dépolarisant cathodique solide est un produit d'intercalation.

11. Pile suivant l'une ou l'autre des revendications 9 et 10, caractérisée en ce que le dépolarisant cathodique est choisi dans le groupe comprenant: TiS_2 , MnO_2 et oxyde de chrome.

12. Pile suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le sel électrolytique comporte des anions choisis dans le groupe comprenant: GaCl_4^- , $\text{O}(\text{GaCl}_3)^{-2}$, et $\text{S}(\text{GaCl}_3)^{-2}$.

13. Procédé pour améliorer la capacité de recharge d'une pile non aqueuse, comportant une anode en métal actif, ce procédé comprenant la dissolution d'un sel contenant un cation du métal d'anode et un anion qui lui-même comprend des atomes de gallium et d'halogène, dans un solvant, caractérisé en ce que le solvant est totalement inorganique et consiste essentiellement en dioxyde de soufre.

