

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 80 05715

⑤④ Nouvelle pile non aqueuse.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 6/14.

②② Date de dépôt..... 14 mars 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 27 juin 1979, n° 52.463.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 16-1-1981.

⑦① Déposant : Société dite : UNION CARBIDE CORPORATION, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Tibor Kalnoki-Kis.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

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

La présente invention concerne une pile non aqueuse comprenant une anode en métal actif, un collecteur cathodique, un séparateur disposé entre le collecteur cathodique et l'anode et les séparant l'un de l'autre, et un électrolyte-cathode liquide actif, la surface du séparateur tournée vers l'anode étant revêtue d'une pellicule de polymère vinylique.

La réalisation de batteries de grande énergie nécessite, entre autres choses, la compatibilité d'un électrolyte doué de propriétés électrochimiques avantageuses avec des matières anodiques très réactives telles que le lithium ou une matière similaire. L'utilisation d'électrolytes aqueux est exclue de ces systèmes, parce que les matières anodiques sont suffisamment actives pour réagir chimiquement avec l'eau. Il a donc été nécessaire, pour réaliser la grande densité d'énergie pouvant résulter de l'utilisation de ces anodes très réactives, d'orienter les recherches vers des systèmes électrolytiques non aqueux.

L'expression "électrolyte non aqueux" utilisée dans le présent mémoire désigne un électrolyte qui est composé d'un soluté tel que, par exemple, un sel métallique ou un sel complexe d'éléments du Groupe IA, IIA, IIIA ou IVA du Tableau Périodique, en solution dans un solvant non aqueux convenable. L'expression "Tableau Périodique" utilisée dans le présent mémoire désigne le Tableau Périodique des Eléments reproduit sur la troisième page de couverture de l'ouvrage intitulé "Handbook of Chemistry and Physics", 48ème édition, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1967-1968.

On connaît une multitude de solutés et l'utilisation de beaucoup d'entre eux a été suggérée, mais le choix d'un solvant convenable a été particulièrement problématique. L'électrolyte idéal pour une batterie devrait être formé d'une paire solvant-soluté ayant une large plage d'existence à l'état liquide, une grande conductibilité ionique et une grande stabilité. Une large plage d'existence à l'état liquide, c'est-à-dire un haut point d'ébullition et un bas point de congélation, est essentielle si la batterie doit fonctionner à des températures autres que les températures

ambiantes normales. Une grande conductibilité ionique est nécessaire si la batterie doit être capable d'un grand débit. La stabilité s'impose pour les matières constituant les électrodes, les matériaux de fabrication de la pile et les produits de réaction de la pile pour que la durée de conservation soit longue lorsque la pile est utilisée dans une batterie primaire ou secondaire.

La littérature a récemment fait connaître que certaines matières sont capables de se comporter à la fois comme un support d'électrolyte, c'est-à-dire comme un solvant pour le sel utilisé comme électrolyte, et comme cathode active pour une pile électrochimique non aqueuse. Les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 475 226, N° 3 567 515 et N° 3 578 500 révèlent chacun que l'anhydride sulfureux liquide ou des solutions d'anhydride sulfureux et d'un cosolvant assument cette double fonction dans des piles électrochimiques non aqueuses. Bien que ces solutions assument leur double fonction, elles ne sont pas sans présenter plusieurs inconvénients en service. De l'anhydride sulfureux est toujours présent et, attendu qu'il s'agit d'un gaz aux températures ordinaires, cette substance doit être renfermée dans la pile sous la forme d'un liquide sous pression ou en solution dans un solvant liquide. Des problèmes de manipulation et d'emballage sont engendrés si l'anhydride sulfureux est utilisé seul, et un composant additionnel et une étape supplémentaire de montage s'imposent si l'anhydride sulfureux doit être dissous dans un solvant liquide. Comme indiqué ci-dessus, une large plage d'existence à l'état liquide englobant les températures ambiantes normales constitue une caractéristique souhaitable pour un solvant d'électrolyte. Manifestement, l'anhydride sulfureux ne donne pas satisfaction à ce point de vue, à la pression atmosphérique.

La demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 439 521 déposée le 4 février 1974 au nom de G. E. Blomgren et collaborateurs décrit une pile électrochimique non aqueuse comprenant une anode, un collecteur cathodique et un électrolyte-cathode, ce dernier étant formé d'une solution d'un soluté doué de conductibilité ionique dans une cathode active

(dépolarisant), cette dernière consistant en un oxyhalogénure liquide d'un élément du Groupe V ou du Groupe VI du Tableau Périodique. Bien que des oxyhalogénures puissent être utilisés efficacement comme composant d'un électrolyte-cathode conjointement avec une anode métallique active, par exemple une anode en lithium, pour réaliser une pile ayant avantageusement une grande densité d'énergie, on a observé que si la pile est conservée pendant une période prolongée d'environ trois jours ou plus, il s'ensuit une passivation de l'anode qui a pour conséquence des délais indésirables de réponse de tension au début de la décharge en même temps qu'une grande résistance interne des piles.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 993 501 fait connaître un moyen de minimiser ou d'empêcher des délais indésirables de réponse de tension au début de la décharge de piles non aqueuses, utilisant un électrolyte-cathode renfermant un oxyhalogénure, par l'application d'une pellicule d'un polymère vinylique à la surface de l'anode qui entre en contact avec l'électrolyte-cathode.

La demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 015 938 fait connaître une pile non aqueuse comprenant une anode en métal actif, par exemple en lithium, un électrolyte-cathode liquide comprenant un soluté dissous dans un solvant qui est un oxyhalogénure d'un élément du Groupe V ou du Groupe VI du Tableau Périodique des Eléments, du soufre élémentaire ou un composé du soufre étant incorporé à l'électrolyte-cathode de manière à éliminer sensiblement le délai initial de réponse de tension de la cellule pendant la décharge.

L'un des buts de la présente invention est d'empêcher sensiblement la passivation de l'anode en métal actif dans les piles à électrolyte-cathode liquide.

Un autre but de la présente invention est de trouver une pile à électrolyte-cathode liquide dans laquelle la surface du séparateur tournée vers l'anode est revêtue d'un film de polymère vinylique de manière à éviter sensiblement la passivation de l'anode en métal actif pendant l'entreposage et l'utilisation de la pile.

Un autre but de l'invention est de trouver une pile à électrolyte-cathode formée d'un oxyhalogénure dans laquelle la surface du séparateur tourné vers l'anode en métal actif porte une mince pellicule adhérente d'un polymère vinylique et du soufre élémentaire ou un composé du soufre est utilisé dans l'électrolyte-cathode de la manière enseignée dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 015 938 précitée, afin d'empêcher efficacement la passivation de l'anode en métal actif pendant l'entreposage et l'utilisation de la pile.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre.

L'invention concerne une pile non aqueuse à grande densité d'énergie comprenant une anode en métal actif ; un collecteur cathodique ; un séparateur disposé entre l'anode et le collecteur cathodique ; une solution d'un électrolyte-cathode doué de conductibilité ionique comprenant un soluté dissous dans une cathode liquide active (dépolarisant) avec ou sans co-solvant réactif ou non réactif ; au moins une portion de la surface du séparateur, de préférence celle qui est tournée vers l'anode, étant revêtue d'une pellicule de polymère vinylique de manière à réduire la durée du délai initial de réponse de tension de la pile pendant la décharge. De préférence, le revêtement vinylique porté par le séparateur doit être utilisé en quantité comprise dans la plage d'environ 0,7 à environ 3,5 g/m² de l'aire projetée, notamment dans la plage d'environ 1,5 à environ 1,8 g/m². On considère qu'une quantité inférieure à environ 0,7 g/m² est inapte à réduire notablement la durée du délai de réponse de tension lors de la décharge initiale tandis qu'une quantité supérieure à environ 3,5 g/m² entraînerait une fissuration du séparateur et gênerait l'écoulement de l'électrolyte.

L'expression "polymère vinylique" utilisée dans le présent mémoire couvre des polymères dans lesquels les motifs monomériques sont semblables entre eux (c'est-à-dire des homopolymères) ou différent les uns des autres (c'est-à-dire des copolymères).

Au sens du présent mémoire et comme décrit dans un article de Akiya Kozawa et R. A. Powers intitulé "Electrochemical Reactions In Batteries" publié dans le "Journal of Chemical Education", volume 49, pages 287 à 291, édition de septembre 1972, un dépolarisant cathodique est le corps réactionnel de la cathode et, en conséquence, il s'agit de la matière qui est électrochimiquement réduite à la cathode. Le collecteur cathodique n'est pas une matière réductible active et se comporte à la fois comme un collecteur de courant et comme un conducteur électronique vers la borne positive (cathode) d'une pile. En d'autres termes, le collecteur cathodique est un site pour la réaction de réduction électrochimique de la matière cathodique active et du conducteur électronique vers la borne cathodique d'une pile.

Une matière cathodique réductible liquide active (dépolarisant) peut ou bien être mélangée avec un soluté conducteur qui est une matière non réactive mais que l'on ajoute pour améliorer la conductibilité des matières cathodiques réductibles actives liquides, ou bien peut être mélangée avec un soluté conducteur et un co-solvant réactif ou non réactif. Un co-solvant réactif est un co-solvant qui est doué d'activité électrochimique et qui se comporte par conséquent comme une matière cathodique active tandis qu'un co-solvant non réactif est un solvant qui est dépourvu d'activité électrochimique et qui, en conséquence, ne peut pas se comporter comme une matière cathodique active.

Le séparateur destiné à être utilisé conformément à l'invention doit être chimiquement inerte et insoluble dans l'électrolyte-cathode liquide et il doit être doué de porosité de manière à permettre à l'électrolyte liquide de s'infiltrer et d'entrer en contact avec l'anode de la pile, afin d'établir ainsi une voie de transfert des ions entre l'anode et la cathode. Un séparateur avantageux à utiliser conformément à l'invention est un mat de fibres de verre non tissées ou tissées.

Toute matière solide compatible qui est sensiblement douée de conductibilité électronique peut être utilisée comme collecteur cathodique dans les piles de la présente invention.

Il est souhaitable qu'il existe un contact surfacique aussi grand que possible entre l'électrolyte-cathodique et le collecteur. On préfère donc utiliser un collecteur poreux, attendu qu'il présente une interface à grande surface spécifique avec l'électrolyte-cathode liquide. Le collecteur peut être métallique et il peut être présent sous toute forme physique, par exemple sous la forme d'une pellicule, d'une toile ou d'une poudre métallique comprimée. Toutefois, de préférence, un collecteur en poudre comprimée doit être au moins partiellement formé d'une matière carbonée ou d'une autre matière à grande surface spécifique.

Le soluté peut être un sel simple ou un sel double qui donne une solution douée de conductibilité ionique lorsqu'il est dissous dans le solvant. Des solutés appréciés sont des complexes d'acide de Lewis inorganiques ou organiques et de sels ionisables inorganiques. Les principales conditions à satisfaire impliquent que le sel, qu'il soit simple ou complexe, soit compatible avec le solvant que l'on utilise et qu'il donne une solution qui soit douée de conductibilité ionique. Conformément au concept de Lewis ou au concept électronique des acides et des bases, de nombreuses substances qui ne portent pas d'hydrogène actif peuvent se comporter comme des acides ou comme des accepteurs de doublets d'électrons. Le concept fondamental est exposé dans la littérature chimique (Journal of the Franklin Institute, Volume 226 - juillet/décembre 1938, pages 293-313, G. N. Lewis).

Un mécanisme réactionnel suggéré à propos du mode de fonctionnement de ces complexes dans un solvant est décrit en détail dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 542 602 dans lequel l'hypothèse émise est que le sel complexe ou sel double formé entre l'acide de Lewis et le sel ionisable constitue une entité qui est plus stable que l'un ou l'autre des composants considérés seuls.

Des exemples d'acides de Lewis avantageux à utiliser dans la présente invention comprennent le fluorure d'aluminium, le bromure d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le pentachlorure d'antimoine, le tétrachlorure de zirconium, le pentafluorure de phosphore, le fluorure de bore, le chlorure de bore et le bromure de bore.

Des sels ionisables avantageux à utiliser conjointement avec les acides de Lewis comprennent le fluorure de lithium, le chlorure de lithium, le bromure de lithium, le sulfure de lithium, le fluorure de sodium, le chlorure de sodium, le bromure de sodium, le fluorure de potassium, le chlorure de potassium et le bromure de potassium.

Il est évident pour l'homme de l'art que les sels doubles formés par un acide de Lewis et un sel inorganique ionisable peuvent être utilisés tels quels ou que les composants individuels peuvent être ajoutés au solvant séparément pour former in situ le sel ou les ions résultants. Un sel double de ce genre, par exemple, est celui qui est formé par la combinaison du chlorure d'aluminium et du chlorure de lithium qui donne le tétrachlorure de lithium et d'aluminium.

La présente invention propose un système électrochimique non aqueux comprenant une anode en métal actif, un collecteur cathodique, un séparateur disposé entre l'anode et le collecteur cathodique et portant à sa surface tournée vers l'anode une pellicule de polymère vinylique, et un électrolyte-cathode, ce dernier comprenant un soluté dissous dans un solvant électrolytique réductible actif formé d'au moins un oxyhalogénure d'un élément du Groupe V ou du Groupe VI du Tableau Périodique et/ou d'un halogénure d'un élément du Groupe IV, V ou VI du Tableau Périodique, en présence ou en l'absence d'un co-solvant. Le solvant de l'électrolyte réductible actif assume la double fonction de se comporter comme un solvant pour le sel électrolytique et comme cathode active pour la pile. L'expression "électrolyte-cathode" est utilisée dans le présent mémoire pour désigner des électrolytes comprenant des solvants qui peuvent assumer cette double fonction.

L'utilisation d'un unique composant de la pile à la fois comme solvant électrolytique et comme cathode active est un progrès relativement récent attendu que, antérieurement, on considérait généralement que les deux fonctions étaient nécessairement indépendantes et ne pouvaient pas être assumées par la même matière. Pour qu'un solvant électrolytique fonctionne dans une pile, il est nécessaire qu'il soit au

contact à la fois de l'anode et de la cathode de manière à former entre elles un trajet ionique continu. Par conséquent, on a généralement admis que la matière cathodique active ne devait jamais être en contact direct avec l'anode et il est donc apparu que les deux fonctions s'excluaient mutuellement. Toutefois, il a été récemment découvert que certaines matières cathodiques actives telles que les oxyhalogénures liquides ne réagissent pas chimiquement dans une mesure appréciable avec le métal anodique actif à l'interface entre le métal et la matière cathodique, en permettant ainsi à cette dernière d'entrer en contact direct avec l'anode et de se comporter comme le support de l'électrolyte. Bien que la théorie sur laquelle repose la cause de l'inhibition de la réaction chimique directe ne soit pas entièrement élucidée à l'heure actuelle et que l'on ne désire en fait s'attacher à aucune théorie en ce qui concerne la présente invention, il semble qu'une réaction chimique directe soit inhibée ou bien par une énergie d'activation naturellement élevée de la réaction, ou bien par la formation d'une mince pellicule protectrice à la surface de l'anode. Toute pellicule protectrice à la surface de l'anode ne doit pas être formée dans une mesure suffisamment excessive pour qu'il en résulte une grande élévation de la polarisation anodique.

Bien que les cathodes liquides réductibles actives telles que les oxyhalogénures inhibent la réaction directe des surfaces anodiques en métal actif dans une mesure suffisante pour qu'elles puissent se comporter à la fois comme matière cathodique et comme support d'électrolyte pour des piles non aqueuses, elles provoquent en fait la formation d'une pellicule superficielle sur l'anode en métal actif pendant l'entreposage de la pile, notamment à des pressions élevées, cette pellicule étant formée d'une couche plutôt dense de matière cristalline. Cette couche cristalline provoque manifestement la passivation de l'anode et il en résulte un délai de réponse de tension lors de la décharge initiale en même temps que des valeurs élevées de résistance interne des piles dans la plage de 11 à 15 ohms pour une pile normale de type C.

On peut mesurer le degré de la passivation anodique en observant le temps nécessaire pour que la tension en circuit fermé de la pile emmagasinée atteigne son niveau désiré de tension lorsque la décharge a commencé. Si ce délai de réponse dépasse 20 secondes, la passivation anodique doit être considérée comme étant excessive pour la plupart des applications. On a observé par exemple dans des piles à base d'un oxyhalogénure de lithium qu'après qu'une tension a été appliquée aux bornes de la pile, la tension de la pile décroît immédiatement au-dessous du niveau désiré de décharge puis croît à une vitesse qui dépend de la température, de l'épaisseur de la couche cristalline et de la tension électrique.

La composition exacte de cette couche n'est pas connue. L'épaisseur et la densité de la couche cristalline de même que les dimensions et la forme des cristaux varient, comme on a pu l'observer, avec la longueur de la période d'entreposage ainsi qu'avec la température pendant l'entreposage ; par exemple, aux basses températures, on observe une croissance relativement faible de la couche cristalline comparativement à la plus forte croissance de la couche aux températures élevées d'environ 70°C. On a également observé que lorsque les oxyhalogénures tels que le chlorure de thionyle ou le chlorure de sulfuryle sont saturés d'anhydride sulfureux puis placés dans une pile à anode de lithium, une couche cristalline se forme rapidement à la surface du lithium en passivant ainsi ce métal.

Conformément à la présente invention, on a découvert que la passivation anodique pouvait être sensiblement empêchée par la présence d'une couche formée d'une pellicule de polymère vinylique adhérant à au moins une portion de la surface du séparateur de la pile qui est de préférence tournée vers l'anode. La pellicule de polymère vinylique doit adhérer au séparateur, rester stable dans l'électrolyte-cathode liquide et ne pas réduire notablement la capacité de la pile au cours de son entreposage et de sa décharge. Dans la plupart des cas, la présence de la pellicule de polymère peut même accroître la capacité de la pile lors d'une dé-

des systèmes à base d'un oxyhalogénure. En d'autres termes, si la concentration de l'un quelconque des produits de dégradation est élevé, l'équilibre de réaction se déplace en faveur du polymère initial non dégradé.

5 Les matières polymériques insaturées qui conviennent au revêtement de séparateurs conformément à l'invention peuvent être représentées par la formule générale suivante représentant le motif monomérique du polymère :

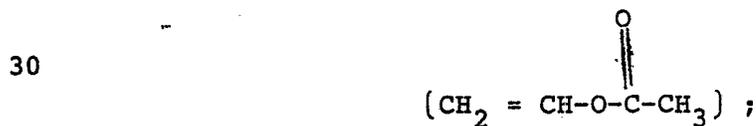


dans cette formule, R_x et R_y d'un motif monomérique ont les mêmes valeurs que dans les autres motifs monomériques (homopolymères) ou bien R_x ou R_y du motif monomérique d'un polymère n'a pas la même valeur que dans le motif monomérique du second polymère (copolymères) et :

R_x est choisi entre l'hydrogène, des halogènes tels que le chlore et le brome, et des groupes alkoxy dont les radicaux alkyle ont 1 à 5 atomes de carbone (par exemple acétoxy) ; et

20 R_y est choisi entre des halogènes tels que le chlore et le brome et des groupes alkoxy renfermant des radicaux alkyle ayant 1 à 5 atomes de carbone (par exemple acétoxy).

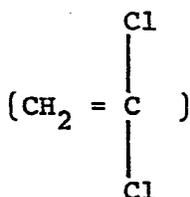
25 Des exemples de polymères convenables comprennent des polymères d'acétate de vinyle dans lesquels le motif monomérique répond à la formule :



de chlorure de vinyle, dont le motif monomérique est :



et de chlorure de vinylidène dont le motif monomérique est



5

On mentionne à titre d'exemple un copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle dans lequel R_x est un atome d'hydrogène dans le motif monomérique des deux polymères et R_y dans le motif monomérique d'un polymère est un atome de chlore et, dans le motif monomérique du second polymère, représente un groupe acétoxy.

10

Des polymères destinés à être utilisés dans la présente invention ne doivent pas être dégradés ni décomposés en présence du solvant utilisé pour le procédé de revêtement ou de l'électrolyte-cathode liquide utilisé dans la pile ; ils doivent aussi être capables de former un mince revêtement qui peut adhérer au séparateur.

15

Bien que toutes les matières du groupe défini ci-dessus n'aient pas les caractéristiques indiquées dans ce qui précède, tout homme de l'art peut aisément choisir celles qui conviennent, par simple expérimentation de la matière sous la forme d'un revêtement appliqué à la surface d'un séparateur, que l'on immerge dans un électrolyte-cathode liquide. Par exemple, le polyéthylène et le polypropylène ne seraient pas convenables parce qu'ils se décomposeraient dans un oxyhalogénure liquide.

20

25

Des polymères vinyliques que l'on peut utiliser avantageusement dans la présente invention peuvent être choisis entre des copolymères de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle contenant par exemple 86 % de chlorure de vinyle et 14 % d'acétate de vinyle, des copolymères contenant 86 % de chlorure de vinyle, 13 % d'acétate de vinyle et 1 % d'un acide dibasique interpolymérisé (0,7-0,8 groupe carboxyle), des homopolymères de chlorure de vinyle et des homopolymères d'acétate de vinyle.

30

35

On peut appliquer la pellicule de polymère viny-
lique à la surface du séparateur par toute technique classi-
que, par exemple par pulvérisation, application au pinceau ou
d'une façon similaire, en présence ou en l'absence d'un
5 milieu liquide convenable de mise en suspension, par exemple
la 3-pentanone, la méthylisobutylcétone (MIBK), la di-
isobutylcétone (DIBK) et la 2-pentanone. Un milieu liquide
convenable de mise en suspension pourrait être formé par les
oxyhalogénures utilisés comme solvants dans la pile, par
10 exemple le chlorure de thionyle (SOCl_2) ou le chlorure de
sulfuryle (SO_2Cl_2). Ainsi, un polymère vinylique tel qu'un
copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle (86 %
de chlorure de vinyle et 14 % d'acétate de vinyle de poids
moléculaire égal à 40 000 environ) peut être dissous dans du
15 chlorure de thionyle et la solution peut ensuite être appli-
quée à la surface du séparateur soit par immersion de ce der-
nier dans la solution, soit par application de la solution au
pinceau ou par pulvérisation sur la surface du séparateur.
Lors de l'évaporation de l'oxyhalogénure utilisé comme sol-
20 vant, une mince pellicule adhérente reste à la surface du
séparateur. Par exemple, le séparateur pourrait être aisément
revêtu par immersion dans une solution vinylique à 1 % de
copolymère d'acétate de vinyle et de chlorure de vinyle dans
la 3-pentanone puis séchage du séparateur pendant une minute
25 à environ 200°C. Cela aurait non seulement pour effet de dé-
poser une couche avantageuse de polymère vinylique à la sur-
face du séparateur, mais améliorerait également les caracté-
ristiques mécaniques de manipulation de la matière consti-
tuant le séparateur. Le cas échéant, une mince couche d'une
30 pellicule de polymère vinylique pourrait être appliquée au
séparateur pourvu qu'un contact intime et une bonne adhérence
au séparateur puissent être obtenus.

Dans la production industrielle de piles, il est
beaucoup plus facile de revêtir la surface du séparateur que
35 de revêtir l'anode et, en conséquence, les caractéristiques
mécaniques de manipulation du séparateur sont améliorées en
facilitant ainsi son incorporation à la pile.

La concentration du polymère vinylique dans le milieu liquide peut varier entre de larges limites du moment que la quantité de polymère vinylique est déposée sur le séparateur comme spécifié ci-dessus. Lorsqu'on utilise un séparateur dont la porosité est d'environ 50 %, on a observé qu'une concentration convenable en polymère de vinyle se situe entre environ 0,5 et 3,0 % en poids sur la base du poids du milieu liquide de mise en suspension. Une concentration inférieure à 0,5 % en poids serait probablement insuffisante pour obtenir une pellicule efficace sur le séparateur, tandis qu'une concentration supérieure à 3,0 % en poids n'offrirait pas de protection supplémentaire appréciable contre la passivation de l'anode métallique et pourrait même entraîner une détérioration du séparateur pendant les manipulations.

La plage efficace de concentration de polymère vinylique peut varier d'environ 0,7 à environ 3,5 g/m² de surface apparente et de préférence entre environ 1,5 et environ 1,8 g/m². Une concentration inférieure à environ 0,7 g/m² serait incapable d'empêcher notablement la passivation de l'anode métallique active, par exemple en lithium, tandis qu'une concentration supérieure à environ 3,5 g/m² entraînerait une élévation indésirable de la résistance interne de la pile.

Des oxyhalogénures avantageux à utiliser conformément à l'invention comprennent le chlorure de sulfuryle, le chlorure de thionyle, l'oxychlorure de phosphore, le bromure de thionyle, le chlorure de chromyle, le tribromure de vanadyle et l'oxychlorure de sélénium.

Des co-solvants organiques avantageux à utiliser dans la présente invention comprennent les classes suivantes de composés :

- borates trialkyliques : par exemple borate de triméthyle (CH₃O)₃B (plage liquide -29,3 à 67°C)
- silicates tétralkyliques : par exemple silicate de tétraméthyle (CH₃O)₄Si (point d'ébullition 121°C)
- nitro-alcanes : par exemple nitrométhane CH₃NO₂ (plage liquide -17 à 100,8°C)

- alkylnitriles : par exemple acétonitrile CH_3CN (plage liquide -45 à $81,6^\circ\text{C}$)
- dialkylamides : par exemple diméthylformamide, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (plage liquide $-60,48$ à 149°C)
- 5 - lactames : par exemple N-méthylpyrrolidone,
 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{CO-N-CH}_3$ (plage liquide -16 à 202°C)
- tétra-alkylurées : par exemple tétraméthylurée,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO-N}(\text{CH}_3)_2$ (plage liquide $-1,2$ à 166°C)
- esters d'acides monocarboxyliques : par exemple acétate
10 d'éthyle (plage liquide $-83,6$ à $77,06^\circ\text{C}$)
- ortho-esters : par exemple orthoformiate triméthylque
 $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$ (point d'ébullition 103°C)
- lactones : par exemple gamma-butyrolactone $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO}$
(plage liquide -42 à 206°C)
- 15 - carbonates dialkylques : par exemple carbonate de dimé-
thyle $\text{OC}(\text{OCH}_3)_2$ (plage liquide 2 à 90°C)
- carbonates d'alkylène : par exemple carbonate de propy-
lène
 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-O-CO-O}$ (plage liquide -48 à 242°C)
- 20 - mono-éthers : par exemple éther de diéthyle (plage liquide
 -116 à $34,5^\circ\text{C}$)
- polyéthers : par exemple 1,1- et 1,2-diméthoxy-éthane
(plages liquides respectives $-113,2$ à $64,5^\circ\text{C}$ et -58 à
 83°C)
- 25 - éthers cycliques : par exemple tétrahydrofuranne (plage
liquide -65 à 67°C) ; 1,3-dioxolane (plage liquide -95 à
 78°C)
- composés nitro-aromatiques : par exemple nitrobenzène
(plage liquide $5,7$ à $210,8^\circ\text{C}$)
- 30 - halogénures d'acides carboxyliques aromatiques : par
exemple chlorure de benzoyle (plage liquide 0 à 197°C) ;
bromure de benzoyle (plage liquide -24 à 218°C)
- halogénures d'acides sulfoniques aromatiques : par exem-
ple chlorure de benzènesulfonyle (plage liquide $14,5$ à
35 251°C)
- dihalogénures d'acides phosphoniques aromatiques : par
exemple dichlorure de benzènephosponyle (point d'ébulli-
tion 258°C)

- dihalogénures d'acides thiophosphoniques aromatiques :
par exemple dichlorure de benzèthiophosphonyle (point
d'ébullition 124°C sous un vide de 5 mm)
- sulfones cycliques : par exemple sulfolane
5 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_2$ (point de fusion 22°C) ; 3-méthyl-
sulfolane (point de fusion -1°C)
- halogénures d'acides alkylsulfoniques : par exemple chlo-
rure de méthanesulfonyle (point d'ébullition 161°C)
- halogénures d'acides alkylcarboxyliques : par exemple
10 chlorure d'acétyle (plage liquide -112 à 50,9°C) ; bromure
d'acétyle (plage liquide -96 à 76°C) ; chlorure de propio-
nyle (plage liquide -94 à 80°C)
- composés hétérocycliques saturés : par exemple tétra-
hydrothiophène (plage liquide -96 à 121°C) ; 3-méthyl-2-
15 oxazolidone (point de fusion 15,9°C)
- halogénures d'acides dialkylsulfamiques : par exemple
chlorure de diméthylsulfamyle (point d'ébullition 80°C,
16 mm)
- halogénosulfonates d'alkyle : par exemple chlorosulfonate
20 d'éthyle (point d'ébullition 151°C)
- halogénures d'acides carboxyliques hétérocycliques insa-
turés : par exemple chlorure de 2-furoyle (plage liquide
-2 à 173°C)
- composés hétérocycliques insaturés pentagonaux : par
25 exemple 3,5-diméthylisoxazole (point d'ébullition
140°C) ; 1-méthylpyrrole (point d'ébullition 114°C) ;
2,4-diméthylthiazole (point d'ébullition 144°C) ; furane
(plage liquide -85,65 à 31,36°C)
- esters et/ou halogénures de diacides carboxyliques : par
30 exemple chlorure d'éthyle et d'oxalyle (point d'ébulli-
tion 135°C)
- halogénures d'acides alkylsulfoniques et halogénures
d'acides carboxyliques mixtes : par exemple chlorure de
chlorosulfonyle et d'acétyle (point d'ébullition 98°C
35 sous un vide de 10 mm)
- dialkylsulfoxydes : par exemple diméthylsulfoxyde (plage
liquide 18,4 à 189°C)
- sulfates dialkylsulfamiques : par exemple sulfate diméthylsulfamique
(plage liquide -31,75 à 188,5°C)

- sulfites dialkyliques : par exemple sulfite diméthylque (point d'ébullition 126°C)
- sulfites d'alkylène : par exemple sulfite d'éthylène-glycol (plage liquide -11 à 173°C)
- 5 - alcanes halogénés : par exemple chlorure de méthylène (plage liquide -95 à 40°C) ; 1,3-dichloropropane (plage liquide -99,5 à 120,4°C).

Parmi les co-solvants indiqués ci-dessus, ceux que l'on apprécie sont le nitrobenzène ; le tétrahydro-
10 furanne ; le 1,3-dioxolane ; la 3-méthyl-2-oxazolidone ; le carbonate de propylène ; la gamma-butyrolactone ; le sulfo-
lane ; le sulfite d'éthylèneglycol ; le sulfite de diméthyle et le chlorure de benzoyle. Parmi les co-solvants appréciés,
les meilleurs sont le nitrobenzène, la 3-méthyl-2-oxazoli-
15 done, le chlorure de benzoyle, le sulfite de diméthyle et le sulfite d'éthylèneglycol, parce qu'ils ont une plus grande
inertie chimique vis-à-vis des composants de la pile et parce qu'ils ont de larges plages liquides et, en particulier,
parce qu'ils permettent une utilisation très efficace de ma-
20 tières cathodiques.

Conformément à l'invention, on peut également utiliser des solvants inorganiques tels que des halogénures inorganiques liquides d'éléments des Groupes IV, V et VI du
25 Tableau Périodique, par exemple le tétrafluorure de sélénium (SeF_4), le monobromure de sélénium (Se_2Br_2), le chlorure de
thiophosphoryle (PSCl_3), le bromure de thiophosphoryle (PSBr_3), le pentafluorure de vanadium (VF_5), le tétrachlorure
de plomb (PbCl_4), le tétrachlorure de titane (TiCl_4), le dé-
cafluorure de soufre (S_2F_{10}), le bromure-trichlorure d'étain
30 (SnBrCl_3), le dibromure-dichlorure d'étain (SnBr_2Cl_2), le tribromure-chlorure d'étain (SnBr_3Cl), le monochlorure de
soufre (S_2Cl_2) et le dichlorure de soufre (SCl_2). Ces halo-
génures, outre le fait qu'ils se comportent comme un solvant
de l'électrolyte dans des piles non aqueuses, peuvent aussi
35 jouer le rôle d'une cathode réductible active en apportant
ainsi leur contribution à la matière réductible active totale
dans ces piles.

Les matières anodiques utiles sont en général des métaux consommables et comprennent l'aluminium, les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et des alliages de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux entre eux et avec d'autres métaux. Le terme "alliage" utilisé dans le présent mémoire comprend des mélanges, des solutions solides telles que lithium-magnésium, et des composés intermétalliques tels que le mono-aluminium de lithium. Les matières anodiques que l'on préfère sont les métaux alcalins tels que le lithium, le sodium et le potassium, et les métaux alcalino-terreux tels que le calcium.

Dans la forme de réalisation préférée, on doit aussi considérer, dans le choix de l'oxy-halogénure particulier pour une pile particulière conformément à l'invention, la stabilité de l'oxy-halogénure en question en présence des autres composants de la pile et des températures auxquelles la pile doit fonctionner. Par conséquent, on doit choisir un oxyhalogénure qui soit stable en présence des autres composants de la pile.

En outre, si l'on désire rendre plus visqueuse la solution d'électrolyte ou la transformer en un gel, on peut ajouter un agent gélifiant tel que de la silice colloïdale.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants, donnés à titre non limitatif.

25

EXEMPLE 1

On prépare trois lots de piles de 12,06 mm de diamètre en utilisant les composants ci-après :

0,45 g de lithium ;

un collecteur cathodique réalisé à partir de 0,65 g d'un mélange de 90 % en poids de noir de carbone et de 10 % en poids de liant "Teflon" (marque déposée désignant un polytétrafluoréthylène) ;

un séparateur en fibres de verre intissées feutrées (type 934S", de la firme Mead Co) au contact du collecteur cathodique ; et

2,4 cm³ d'une solution d'électrolyte-cathode liquide de LiAlCl_4 1M dans SOCl_2 , contenant du sulfure de

lithium ajouté jusqu'à son point de saturation dans la solution.

Les composants sont réunis dans des récipients en acier inoxydable qui sont fermés à l'aide de couvercles d'une manière classique.

Les piles ci-dessus sont conservées dans diverses conditions puis déchargées aux bornes d'une résistance de 75 ohms. La tension moyenne de décharge au bout d'une seconde pour trois piles de chaque lot est indiquée sur le tableau I suivant.

TABLEAU I
Conditions d'emmagasinage

15	Lot de piles	au frais	1 semaine à 71°C	1 mois à 20°C	3 mois à 20°C
	1	3,18V	2,50V	1,76V	1,38V
	2	3,40V	1,08V	1,82V	0,96V
20	3	2,88V	1,27V	1,52V	1,07V

Trois autres lots de piles ont été préparés de la manière indiquée ci-dessus à la différence que les séparateurs, avant d'être mis en place dans les piles, ont été plongés dans une solution à 1 % en poids de copolymère d'acétate de vinyle et de chlorure de vinyle dans la 3-pentanone puis séchés rapidement par chauffage à environ 200°C pendant une minute. Le copolymère d'acétate de vinyle et de chlorure de vinyle est le produit du commerce "VYHH" de la firme Union Carbide Corporation, contenant 86 % en poids de chlorure de vinyle et 14 % en poids d'acétate de vinyle. Les séparateurs portant le revêtement de polymère vinylique sont plus faciles à manipuler mécaniquement et à incorporer aux piles. Les trois lots de piles ont été conservés dans diverses conditions puis les piles ont été déchargées aux bornes d'une résistance de 75 ohms. La tension moyenne observée pour trois piles de chaque lot après une seconde est indiquée sur le tableau II.

TABLEAU II
Conditions d'emmagasinage

	Lot de	au	1 semaine	1 mois à	3 mois à
	piles	frais	à 71°C	20°C	20°C
5	4	3,21V	1,50V	2,18V	1,53V
	5	3,39V	1,50V	2,00V	1,87V
10	6	3,01V	1,25V	1,96V	1,72V

Comme le font ressortir ces résultats, les piles dont les séparateurs sont revêtus de polymère vinylique ont une plus grande valeur de tension moyenne mesurée après entreposage pendant 1 mois et pendant 3 mois que les piles comportant des séparateurs sans revêtement.

Les piles des six lots ont ensuite été déchargées en continu aux bornes d'une résistance de 75 ohms après entreposage dans des conditions variables et les nombres moyens d'ampères-heures (Ah) calculés pour trois piles dans chaque lot sont indiqués sur le tableau III.

TABLEAU III
Conditions d'emmagasinage

5	Lot de piles	1 semaine à 71°C	1 mois à 20°C	3 mois à 20°C
	1	0,48Ah	0,57Ah	0,51 Ah
	2	0,49Ah	0,65Ah	0,56Ah
	3	0,52Ah	0,57Ah	0,59Ah
10	4	0,62Ah	0,63Ah	0,63Ah
	5	0,55Ah	0,57Ah	0,63Ah
	6	0,72Ah	0,59Ah	0,61Ah

EXEMPLE 2

15 Plusieurs autres piles ont été réalisées de la même manière que dans l'exemple 1 à la différence que la solution utilisée pour revêtir les séparateurs était une solution variant de 0,5 à 3 % en poids de copolymère d'acétate de vinyle et de chlorure de vinyle ("VYHH") dans la 3-pentanone comme

20 indiqué sur le tableau IV. Trois piles de chaque type, y compris trois piles dont le séparateur n'avait pas été revêtu, ont été conservées dans diverses conditions puis déchargées aux bornes d'une résistance de 75 ohms. La tension moyenne après une seconde et le nombre moyen délivré d'ampères-heures

25 sont indiqués sur le tableau IV suivant.

TABLEAU IV

<u>Conditions d'emmagasinage</u>	<u>Pas de "VYHH" (pile témoin)</u>	<u>0,5% de "VYHH"</u>	<u>1 % de "VYHH"</u>	<u>1,5% de "VYHH"</u>	<u>2 % de "VYHH"</u>	<u>3 % de "VYHH"</u>
au frais	3,18V	3,20V	3,17V	3,19V	3,43V	3,44V
1 semaine à 71°C	2,50V 0,48Ah	1,98V 0,42Ah	2,17V 0,41Ah	2,33V 0,42Ah	1,65V 0,61Ah	1,83V 0,60Ah
1 mois à 20°C	1,76V 0,57Ah	1,86V 0,65Ah	2,05V 0,59Ah	2,02V 0,54Ah	1,95V 0,63Ah	1,99V 0,62Ah
3 mois à 20°C	1,38V 0,51Ah	1,32V 0,57Ah	1,48V 0,48Ah	1,41V 0,59Ah	1,99V 0,61Ah	1,71V 0,63Ah

La quantité de vinyle retenue sur le séparateur après revêtement avec les diverses solutions vinyliques va d'environ 0,7 à 1,0 g/m² de matière constituant le séparateur pour la solution à 0,5 % en poids de vinyle dans un solvant jusqu'à environ 3,5 g/m² de matière constituant le séparateur pour la solution à 3 % en poids de vinyle dans le solvant. Sur la base du poids du séparateur (environ 25 g/m²), cela représenterait environ 2,8 à environ 14 % en poids de vinyle en partant respectivement de la plage de 0,5 à 3 % de solution utilisée pour le revêtement.

EXEMPLE 3

Plusieurs autres piles ont été réalisées de la manière indiquée dans l'exemple 1 avec certains des séparateurs portant un revêtement de 1 % en poids de copolymère d'acétate de vinyle et de chlorure de vinyle dans la 3-pentanone. En outre, les électrodes de lithium dans certaines piles ont été remplacées par des électrodes en alliage de lithium-aluminium pesant chacune 0,52 g et comprenant 85 % en poids de lithium et 15 % en poids d'aluminium. Trois piles de chacun des divers types ont été conservées dans différentes conditions puis déchargées aux bornes d'une résistance de 75 ohms. Les tensions moyennes après une seconde et les nombres moyens d'ampère-heures délivrés sont indiqués sur le tableau V suivant.

TABLEAU V

<u>Conditions de conservation</u>	<u>Electrode de lithium</u> <u>1% de "VYHH" Pas de Vinyle</u>		<u>Electrode en Alliage</u> <u>Lithium-Aluminium</u> <u>1% "VYHH" Pas de Vinyle</u>	
	Voltage (V)	Capacité (Ah)	Voltage (V)	Capacité (Ah)
au frais	3,33V	3,40V	3,33V	3,33V
1 semaine à 71°C	1,50V 0,63Ah*	1,08V 0,49Ah	1,83V 0,42Ah	0,98V 0,45Ah
1 mois à 20°C	2,14V 0,64Ah	1,82V 0,65Ah	1,62V 0,60Ah	1,20V 0,62Ah
3 mois à 20°C	1,48V 0,58Ah	0,96V 0,56Ah	0,98V 0,53Ah	0,63V 0,48Ah

* Une seule pile.

EXEMPLE 4

D'autres piles ont été réalisées comme dans l'exemple 1 à la différence que dans chacune d'elles, on a utilisé comme anode 0,479 g d'une feuille de lithium ou 0,450 g de lithium extrudé ; le collecteur cathodique était formé de 85 % en poids de noir de carbone et de 15 % en poids de "Teflon" ; la solution électrolyte-cathode consistait en 2,4 cm³ de LiAlCl₄ 1M dans SO₂Cl₂ et contenait du sulfure de lithium ajouté jusqu'au point de saturation de la solution ; et le séparateur était revêtu d'une solution vinylique comme indiqué sur le tableau VI. Les piles ont été conservées dans diverses conditions puis déchargées aux bornes d'une résistance de 75 ohms. Les tensions moyennes des trois piles, observées après une seconde et les nombres moyens d'ampères-heures délivrés sont indiqués sur le tableau VI. Dans le lot de piles n° 8, les séparateurs, après avoir été plongés dans la solution, ont été séchés à la température ambiante pendant 2 heures. Dans le lot de piles N° 9, les séparateurs ont été séchés pendant une minute à 175°C tandis que dans le lot de piles n° 10, les séparateurs ont été séchés à 225°C pendant une minute.

TABLEAU VI

Lots de Piles (3 piles)	Anodes	Solution de revêtement	Tension en volts après une seconde			Ampères-heures		
			au frais	1 semaine à 71°C	1 mois à 20°C	3 mois à 20°C	1 semaine à 71°C	1 mois à 20°C
1	En feuille	1% de VYHH.SOCI ₂	3,23	2,38	2,86	1,13	1,12	
2	En feuille	1% de VYNW*SOCI ₂	3,26	3,00	2,58	0,81	0,92	
3	En feuille	1% de VYHH.DIBK**	3,16	2,80	2,76	0,99	1,14	
4	Extrudée	1% de VYHH.DIBK	3,03	2,99	3,05	1,06	1,13	
5	Extrudée	0,5% de VYHH.DIBK	3,38	2,87	3,23	1,05	1,10	
6	Extrudée	1,5% de VYHH.DIBK	3,29	2,17	2,42	1,13	1,10	
7	Extrudée	0,25% de VYHH.DIBK	3,03	2,51	2,49			
8	Extrudée	1% de VYHH.DIBK	3,23	2,30	2,77	1,21	1,02	1,12
9	Extrudée	1% de VYHH.DIBK	3,31	2,67	3,16	1,22	(2 piles) 1,31	1,09
10	Extrudée	1% de VYHH.DIBK	3,32	2,67	3,09	1,15	1,25	1,15
11	Extrudée	1% de VYHH. 3-Pentanone	3,41	2,59	2,68			
12	Extrudée	1% de VYHH.DIBK	3,43	2,10	2,92	1,21		
13	Extrudée	1% de VYHH.dans 1a 2-Pentanone	2,91	2,75	2,63	1,07		

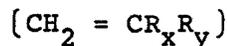
* VYHH est un copolymère acétate de vinyle/chlorure de vinyle contenant 97 % en poids de chlorure de vinyle et 3 % en poids d'acétate de vinyle.

** DIBK désigne la diisobutylcétone

REVENDICATIONS

1. Pile non aqueuse, caractérisée en ce qu'elle comprend une solution d'électrolyte-cathode doué de conductibilité ionique, consistant en un soluté dissous dans une cathode
 5 liquide active ; une anode en métal actif ; un collecteur cathodique ; un séparateur disposé entre l'anode et le collecteur cathodique ; au moins une portion de la surface du séparateur étant revêtue d'une pellicule de polymère vinylique.

10 2. Pile non aqueuse suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le motif monomérique du polymère vinylique répond à la formule :



15

dans laquelle

R_x est choisi entre l'hydrogène, des halogènes et des groupes alkoxy comprenant des radicaux alkyle en C_1 à C_5 ; et

20 R_y est un halogène ou un groupe alkoxy renfermant des radicaux alkyle en C_1 à C_5 .

3. Pile non aqueuse suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la quantité de pellicule de polymère vinylique portée par le séparateur va d'environ 0,7
 25 à environ 3,5 g/m² de surface en projection.

4. Pile non aqueuse suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le polymère vinylique est choisi entre un copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle, des homopolymères de chlorure de vinyle et des
 30 homopolymères d'acétate de vinyle.

5. Pile non aqueuse suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'électrolyte-cathode renferme une matière choisie entre le sulfure de lithium et le monochlorure de soufre et leurs mélanges.

35 6. Pile non aqueuse suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'électrolyte-cathode contient au moins un oxyhalogénure liquide choisi entre le chlorure de thionyle, le chlorure de sulfuryle, l'oxychlorure de

phosphore, le bromure de thionyle, le chlorure de chromyle, le tribromure de vanadyle et l'oxychlorure de sélénium.

5 7. Pile non aqueuse suivant la revendication 6, caractérisée en ce que l'électrolyte-cathode contient un co-solvant inorganique.

8. Pile non aqueuse suivant la revendication 6, caractérisée en ce que l'électrolyte-cathode contient un co-solvant inorganique.