

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 14.06.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.12.23 Bulletin 23/50.

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 :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : SAFT SAS — FR.

72 Inventeur(s) : SIMON Bernard, CAYZAC Romain,
RENE Fabrice, SI-DJILANI Arnaud, LEPILLER Cathe-
rine et LE GUERN Benjamin.

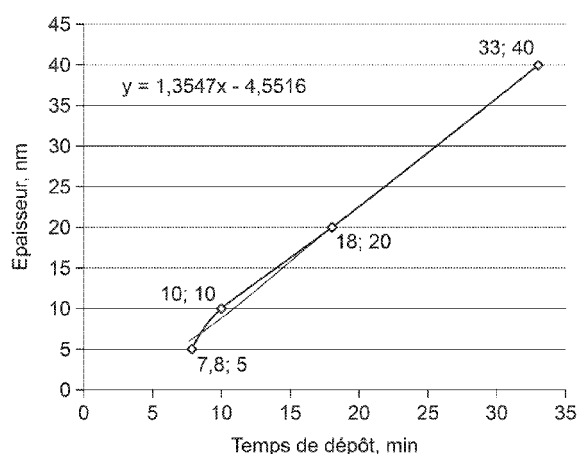
73 Titulaire(s) : SAFT SAS.

74 Mandataire(s) : Cabinet HIRSCH & ASSOCIES.

54 Electrode négative pour élément électrochimique primaire au lithium.

57 Un élément électrochimique (1) comprenant :- une
électrode positive (5) comprenant une matière active liquide
(6) choisie parmi SO₂, SOCl₂, SO₂Cl₂ et un mélange de
plusieurs de ceux-ci ; - une électrode négative (3) compren-
nant une feuille de lithium ou d'un alliage à base de lithium
recouverte sur au moins l'une des faces par une couche
d'alumine Al₂O₃ amorphe.

Figure d'abrégié : Figure 4



Description

Titre de l'invention : Electrode négative pour élément électrochimique primaire au lithium

Domaine technique de l'invention

[0001] Le domaine technique de l'invention est celui des éléments électrochimiques primaires au lithium, en particulier celui des électrodes négatives (anodes) utilisées dans de tels éléments. Le domaine technique est aussi celui des procédés de préparation d'électrodes négatives pour des éléments électrochimiques primaires au lithium.

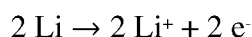
Contexte de l'invention

[0002] Les termes « élément » ou « élément électrochimique » seront utilisés de manière interchangeable dans ce qui suit. Le terme « primaire » désigne un élément électrochimique non rechargeable, encore appelé par le terme de pile, par opposition au terme « secondaire » qui désigne un élément électrochimique rechargeable, encore appelé accumulateur.

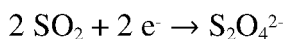
[0003] La famille des éléments électrochimiques primaires au lithium comprend des éléments dont la matière active positive (cathodique) est solide et des éléments dont la matière active positive est liquide. La présente invention porte sur des éléments dont la matière active positive est liquide.

[0004] Les éléments primaires les plus connus comprenant une matière active positive liquide sont ceux du type lithium/dioxyde de soufre (Li/SO₂), lithium/chlorure de thionyle (Li/SOCl₂) et lithium/chlorure de sulfuryle (Li/SO₂Cl₂). L'électrode positive peut être sous forme d'un bloc de carbone poreux par exemple constitué de grains de noir de carbone comprimés ensemble, en présence d'un liant, imprégné de matière active positive liquide. SO₂ étant gazeux à température ambiante, il est présent dans l'élément sous une forme dissoute dans un solvant organique, tel que l'acétonitrile. SOCl₂ ou SO₂Cl₂ étant liquides à température ambiante, ils constituent à la fois le solvant de l'électrolyte et la matière active positive de l'élément. Un sel de lithium est dissous dans le solvant. L'électrode négative est une feuille de lithium métal ou d'un alliage de lithium.

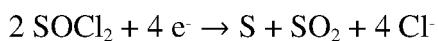
[0005] Au cours de la décharge d'un tel élément, il se produit à l'électrode négative l'oxydation du lithium métallique en ions lithium selon la réaction suivante :



[0006] A l'électrode positive, il se produit dans les pores du bloc de carbone, support de réaction cathodique, la réduction de la matière active liquide composé oxydant. Dans le cas où la matière active liquide est SO₂, la réaction de réduction est la suivante :



[0007] Dans le cas où la matière active liquide est SOCl_2 , la réaction de réduction est la suivante :



[0008] La [Fig.1] représente schématiquement un exemple de structure d'un élément (1) de format cylindrique à matière active positive liquide. Dans cet exemple, le montage des électrodes est dit de type « bobineau ». L'élément comprend un conteneur (2) de format cylindrique. Une feuille (3) de lithium ou d'alliage de lithium est plaquée contre la paroi interne du conteneur. Cette feuille est l'électrode négative de l'élément. Un séparateur (4) est placé contre la feuille de lithium. Il est perméable aux ions et isole la feuille de lithium ou d'alliage de lithium de l'électrode positive. L'électrode positive est disposée dans le volume intérieur restant du conteneur. Elle se présente sous la forme d'un bloc cylindrique de carbone (5), la matière active positive liquide (6) se trouvant dans les pores du carbone. La paroi latérale du conteneur et le fond du conteneur sont au potentiel de la feuille de lithium ou d'alliage de lithium. Le fond du conteneur sert de borne négative de l'élément. Il est isolé électriquement du bloc de carbone par une feuille d'isolant électrique. L'ouverture supérieure du conteneur est obturée par un couvercle (7) généralement en métal. Le centre du couvercle reçoit un clou (8) présentant une tête et une tige (9). La tête du clou sert de borne de sortie de courant positive. La tête du clou est isolée du couvercle par un isolant en verre (10) de forme annulaire (jonction de type verre-métal). La tige du clou est enfoncée sur la majeure partie de la hauteur du bloc de carbone. Elle sert à la conduction du courant depuis le bloc de carbone vers la borne de sortie de courant positive.

[0009] Un autre montage des électrodes de type « spirale » consiste à superposer au moins une électrode positive, au moins séparateur et au moins une électrode négative. L'ensemble est enroulé pour former un faisceau électrochimique de forme spiralée. Le carbone n'est plus dans ce cas sous forme d'un bloc central traversé par un clou mais sous la forme d'une fine couche déposée sur un collecteur de courant qui est un feuillard métallique ou un tissu métallique.

[0010] Lors du remplissage de l'élément par le matériau positif liquide, il se forme une couche de passivation de chlorure de lithium LiCl à la surface de la feuille de lithium. La formation de cette couche est néfaste au bon fonctionnement de l'élément car elle devient résistante au passage des ions lithium lors de la décharge de l'élément. Elle entraîne une brusque chute transitoire de tension au début de la décharge. Cette chute de tension transitoire est d'autant plus marquée que l'élément est déchargé à basse température ou à fort courant. On a donc cherché à limiter la réaction entre la feuille de lithium et l'électrolyte d'un élément primaire à matière active positive liquide.

[0011] Le document KR 101556748 décrit un élément lithium-chlorure de thionyle Li-SOCl

₂ dans lequel une couche de protection est déposée sur la surface de la feuille de lithium. La couche de protection comprend au moins deux types de composés choisis parmi :

- une résine fluorée de type polyfluorure de vinylidène (PVDF) ou polytétrafluoroéthylène (PTFE),
- une céramique pouvant être de l'alumine,
- un composé vitreux tel que de la silice SiO_2 , et
- éventuellement un liant.

Pour déposer la couche de protection, plusieurs procédés sont décrits. En l'absence de liant, la céramique ou le composé vitreux est vaporisé sur la surface de la feuille de lithium et l'ensemble est compressé pour faire adhérer la céramique ou le composé vitreux à la feuille de lithium. En présence d'un liant, les composés choisis et le liant sont mélangés et dispersés dans un solvant organique. La dispersion est appliquée sur la feuille de lithium par vaporisation ou immersion. Le solvant est ensuite évaporé pour obtenir le dépôt. Quel que soit le procédé utilisé dans ce document, l'épaisseur de la couche déposée doit être comprise entre 10 et 300 μm , ce qui est épais.

[0012] On cherche un moyen d'obtenir une couche protectrice sur la feuille de lithium qui soit aussi efficace que celle décrite dans le document KR 101556748 mais qui présente une plus faible épaisseur.

Résumé de l'invention

[0013] A cet effet, l'invention propose un élément électrochimique comprenant :

- une électrode positive comprenant une matière active liquide choisie parmi SO_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 et un mélange de plusieurs de ceux-ci ;
- une électrode négative comprenant une feuille de lithium ou d'un alliage à base de lithium recouverte sur au moins l'une des faces par une couche d'alumine Al_2O_3 amorphe.

[0014] La couche d'alumine peut présenter une épaisseur allant de 1 à 100 nm ou de 5 à 35 nm ou de 5 à 20 nm ou de 1 à 10 nm.

[0015] Selon un mode de réalisation, le taux de recouvrement de la face de la feuille de lithium par l'alumine va de 50 à 100 %.

[0016] Selon un mode de réalisation, l'élément électrochimique comprend un conteneur de format cylindrique.

[0017] La feuille de lithium ou d'alliage de lithium peut être plaquée contre une paroi interne du conteneur, la couche d'alumine étant déposée uniquement sur la face de la feuille de lithium qui est orientée vers l'intérieur du conteneur. L'électrode positive est constituée d'un bloc de carbone poreux dont les pores contiennent SO_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 ou un mélange de plusieurs de ceux-ci.

- [0018] L'élément électrochimique peut comprendre un conteneur de format cylindrique, dans lequel l'électrode positive, un séparateur et l'électrode négative sont superposés et enroulés pour constituer un faisceau électrochimique spiralé.
- [0019] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un élément électrochimique tel que décrit ci-avant, ledit procédé comprenant une étape de dépôt d'une couche d'alumine Al_2O_3 amorphe sur au moins une face d'une feuille de lithium ou d'un alliage à base de lithium par la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence.
- [0020] L'invention repose sur la découverte que la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence permet de réaliser un dépôt très fin d'alumine sur la surface d'une feuille de lithium ou d'alliage de lithium et que ce dépôt malgré sa finesse permet de protéger la feuille de lithium contre la réaction avec l'électrolyte.

Brève description des figures

- [0021] Des modes de réalisation de l'invention sont décrits ci-dessous plus en détail avec référence aux figures ci-après.
- [0022] [Fig.1] est une représentation schématique de la structure d'un élément lithium primaire selon un mode préféré de réalisation de l'invention, dans lequel le montage des électrodes est de type « bobineau ».
- [0023] [Fig.2] est un spectre de diffraction des rayons X par de l'alumine alpha (spectre en trait pointillé).
- [0024] [Fig.3] est un spectre de diffraction des rayons X par de l'alumine amorphe (spectre en trait plein). A titre de comparaison, le spectre de diffraction des rayons X par de l'alumine alpha a été superposé en trait pointillé.
- [0025] [Fig.4] est un graphique représentant l'épaisseur de la couche d'alumine en fonction de la durée d'application du procédé de pulvérisation cathodique radiofréquence.
- [0026] [Fig.5] représente les diagrammes de Nyquist pour différents éléments primaires à matière active positive liquide.
- [0027] [Fig.6] représente la variation de la tension des éléments A1, B1 à B5 des exemples au cours d'une décharge à 20°C pendant 5 minutes sous un pulse de courant de C/60. Les éléments ont été stockés préalablement pendant un mois à 20°C.
- [0028] [Fig.7] représente la variation de la tension des éléments A1, B1 à B5 des exemples, au cours d'une décharge à 20°C pendant 5 minutes sous un pulse de courant de C/60. Les éléments ont été stockés préalablement pendant un mois à 20°C, déchargés dans les conditions des essais des essais de la [Fig.6], de nouveau stockés pendant une semaine à 20°C et enfin déchargés à 20°C pendant 5 minutes au régime de C/60.
- [0029] [Fig.8] représente la variation de la tension des éléments A1, B1 à B5 des exemples au cours d'une décharge à 20°C pendant 5 minutes au régime de C/60. Les éléments

ont été stockés préalablement pendant un mois à 50°C.

Description des modes de réalisation de l'invention

- [0030] L'invention se caractérise par le dépôt d'une couche d'alumine amorphe sur une feuille de lithium ou d'un alliage de lithium par la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence (« sputtering RF »). Cette technique conduit au dépôt d'une couche d'alumine amorphe. Le terme amorphe désigne un arrangement désordonné des atomes d'aluminium et d'oxygène de l'alumine, par opposition au terme cristallin qui désigne un arrangement ordonné de ces atomes. L'alumine sous forme cristalline ne convient pas à la présente invention car elle n'est pas conductrice des ions lithium. L'invention exclut donc que l'alumine soit présente sous l'une des formes cristallines alpha, bêta, gamma et delta.
- [0031] La technique de diffraction des rayons X est la technique communément utilisée pour détecter si un matériau est cristallin ou amorphe. La présence de phases cristallines conduit à l'apparition de pics sur le spectre de diffraction des rayons X à des positions bien déterminées. Pour la variété cristalline alpha (corindon) de l'alumine qui est la variété cristalline la plus courante de l'alumine, on note la présence de pics sur le spectre de diffraction des rayons X aux angles 2θ de 25°, 35°, 38°, 43°, 52° et 57° à plus ou moins 1° près, où θ représente l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface de l'échantillon d'alumine. La longueur d'onde du faisceau incident de rayons X est la raie $K\alpha_1$ du cuivre.
- [0032] La [Fig.2] montre en trait pointillé un spectre de diffraction des rayons X par de l'alumine alpha. On y voit les pics aux positions 2θ mentionnées ci-dessus. Le pic en trait plein à la position de 33° est le pic du silicium, ce matériau ayant servi comme substrat pour le dépôt de l'alumine alpha. Sur la [Fig.3], on a superposé à titre de comparaison le spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon d'alumine amorphe (trait plein) obtenu par pulvérisation cathodique radiofréquence avec le spectre de diffraction des rayons X d'une alumine alpha (trait en pointillé). On note clairement que le spectre de diffraction des rayons X de l'alumine amorphe ne présente aucun pic aux positions 2θ mentionnées ci-dessus.
- [0033] Un procédé par pulvérisation cathodique conventionnelle (« sputtering ») ne permet pas de déposer de l'alumine car l'alumine est un isolant électrique. L'invention utilise un procédé par pulvérisation cathodique amélioré par radiofréquence (« sputtering RF »). Dans un procédé par pulvérisation cathodique conventionnelle, le champ électrique résultant de l'application d'une différence de potentiel entre la cible et le substrat est continu. Dans le procédé de l'invention, il est remplacé par un champ électrique alternatif, par exemple de forme sinusoïdale, à haute fréquence, de l'ordre de 50 à 300 kHz, de préférence de 50 à 150 kHz. La tension appliquée entre la cible et le substrat est de l'ordre du millier de Volts crête à crête. La puissance peut aller de 50 à

100 W.

[0034] Le procédé selon l'invention comprend généralement les étapes suivantes :

Dans une enceinte, on réalise un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} Torr. On injecte un gaz inerte tel que de l'argon. La cible est constituée d'alumine amorphe sous forme d'un lingot ou de poudre frittée. Le substrat est une feuille de lithium ou d'alliage de lithium. Il peut s'agir de lithium allié avec un ou plusieurs des éléments choisis parmi Mg, Al, Zn, Si, B, Ge, Ga, In et Sn. De préférence, il s'agit des éléments Al, Zn et Mg.

On applique une différence de potentiel alternative entre la cible et le substrat. Cette différence de potentiel crée un plasma composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutrons. Les espèces chargées positivement du plasma sont attirées par la cible constituée d'alumine et entrent en collision avec celle-ci. Cette collision provoque la pulvérisation des atomes d'aluminium et d'oxygène de l'alumine qui se redéposent sur la feuille de lithium ou d'alliage de lithium. L'avantage de cette technique est que le signe de la polarisation entre la cible et le substrat est changé de manière très rapide en raison de la haute fréquence utilisée, ce qui permet d'éviter l'accumulation de charges positives à la surface de la cible. L'accumulation de charges positives à la surface de la cible n'est pas souhaitable car elle crée des forces de répulsion électrostatique qui repoussent les espèces positives du plasma, ce qui a pour effet de ralentir la collision des espèces chargées positivement du plasma avec l'alumine de la cible.

[0035] Le procédé selon l'invention permet de réaliser des couches très fines d'une épaisseur allant de 1 à 100 nm, contrairement au procédé décrit dans le document KR101556748 qui conduit à un dépôt d'une épaisseur allant de 10 à 300 μm , donc au moins 100 fois plus élevée. Les procédés de l'art antérieur impliquant la préparation d'une dispersion contenant de l'alumine, un liant et un solvant, puis l'évaporation du liant ne permettent pas d'obtenir un dépôt aussi fin que celui de l'invention en raison des dimensions élevées des particules de liant.

[0036] De préférence, la couche déposée sur la feuille de lithium ne contient pas d'autres composés que l'alumine amorphe. Le procédé décrit dans KR101556748 met en œuvre au moins deux composés choisis parmi une résine fluorée, une céramique pouvant être de l'alumine et un composé vitreux alors que seule l'alumine est nécessaire dans le procédé selon l'invention. Le procédé selon l'invention ne requiert pas l'emploi d'un liant pour favoriser l'adhésion de l'alumine à la feuille de lithium.

[0037] L'épaisseur de la couche d'alumine formée est proportionnelle à la durée d'application du champ électrique pour une puissance de 65 W. Le tableau 1 donne à titre indicatif des épaisseurs de couches d'alumine en fonction de la durée d'application du procédé.

[Tableaux1]

Epaisseur de la couche d'alumine (nm)	Durée approximative d'application du procédé (min)
1	1-3
10	9-11
15	14-16
20	17-19
40	32-35

La [Fig.4] illustre la proportionnalité entre l'épaisseur de la couche d'alumine déposée et la durée pendant laquelle le procédé est appliqué. L'épaisseur de la couche d'alumine obtenue peut être estimée à l'aide de la microscopie électronique en transmission.

- [0038] La feuille de lithium ou d'alliage de lithium ainsi recouverte d'alumine amorphe sert d'électrode négative à un élément. Le format de l'élément peut être de tout type, par exemple cylindrique, prismatique, bouton ou de type pochette.
- [0039] Le format cylindrique est préféré et sa structure sera décrite dans ce qui suit. L'élément comprend de façon classique un conteneur de format cylindrique, généralement métallique, présentant un fond et à l'opposé du fond, une ouverture de forme circulaire.
- [0040] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le montage des électrodes est de type « bobineau ». Une électrode négative constituée d'une feuille de lithium ou d'un alliage de lithium recouverte sur au moins l'une de ses faces d'une couche d'alumine amorphe obtenue par le procédé selon l'invention est insérée dans le conteneur et plaquée contre la paroi interne du conteneur. Elle peut recouvrir une partie ou la totalité de la paroi interne du conteneur.
- [0041] De préférence, la seule face de la feuille de lithium ou d'alliage de lithium recouverte d'alumine est celle qui est orientée vers l'intérieur du conteneur. La face de la feuille de lithium ou d'alliage de lithium en contact avec la paroi du conteneur peut être nue.
- [0042] Un séparateur est disposé au contact de la feuille de lithium. Il est résistant à l'électrolyte. Il peut être constitué d'une couche de polypropylène (PP), de polyéthylène (PE), de polytétrafluoroéthylène (PTFE), de polyacrylonitrile (PAN), de polyester tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), le poly(butylène) téréphtalate (PBT), de cellulose, de polyimide, de fibres de verre ou d'un mélange de couches de natures différentes. Les séparateurs cités peuvent être revêtus d'une couche céramique et/ou de difluorure de polyvinylidène (PVdF) ou de poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène (PVdF-HFP) ou d'acrylates. De préférence, le séparateur comprend

des fibres de verre.

- [0043] Un bloc de carbone poreux de format cylindrique est inséré dans le volume restant du conteneur. Il peut s'agir de grains de noir de carbone comprimés ensemble en présence d'un liant, classiquement du PTFE, ou d'un aérogel de carbone.
- [0044] Un couvercle généralement métallique est soudé sur le bord de l'ouverture circulaire du conteneur. Le couvercle est au préalable muni d'une jonction de type verre-métal comprenant une embase en métal dans laquelle est insérée une borne en forme de clou. La tête du clou sert de borne de l'élément, par exemple la borne positive. La tige du clou est insérée au centre du bloc de carbone et sert à la conduction du courant depuis le bloc de carbone vers la borne de sortie de courant. La borne est isolée de l'embase par un isolant électrique en verre. Un tel montage des électrodes est parfois appelé montage de type « bobineau ». La structure de l'élément obtenue diffère de celle illustrée à la [Fig.1] en ce qu'une couche d'alumine amorphe est déposée sur la face de la feuille de lithium orientée vers l'intérieur du conteneur.
- [0045] De l'électrolyte est introduit dans un trou aménagé à travers le couvercle de l'élément. L'électrolyte comprend classiquement un sel de lithium dont l'anion peut être choisi parmi les chlorate, perchlorate, trihalogénoacétate, halogénure, (boro)hydrure, hexafluoroarsénate, hexafluorophosphate, (tétra)chloroaluminate, (tétra)fluoroborate, (tétra)bromochloroaluminate, (tétra)bromoborate, tetrachlorogallate, closoborate et leurs mélanges. Dans le cas où la matière active positive liquide est du chlorure de thionyle SOCl_2 , on préfère le sel de tétrachloroaluminate de lithium LiAlCl_4 ou de tétrachlorogallate de lithium LiGaCl_4 . La concentration en sel est généralement comprise entre 0,1 M et 2 M, de préférence entre 0,5 M et 1,5 M.
- [0046] Le solvant de l'électrolyte est constitué par l'oxydant liquide choisi parmi SO_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , seuls ou en mélange. La couche d'alumine amorphe protège la feuille de lithium causée par l'introduction de ces composés oxydants dans le conteneur. Elle limite la formation de la couche de passivation constituée de LiCl . La face opposée de la feuille de lithium est protégée par la paroi du conteneur.
- [0047] Dans un second mode de réalisation de l'invention, le montage des électrodes est dit de type « spiralé ». Dans ce mode de réalisation, on superpose au moins une électrode positive, au moins un séparateur et au moins une électrode négative. On enroule ladite au moins une électrode positive, ledit au moins un séparateur et ladite au moins une électrode négative pour constituer un faisceau électrochimique de forme spiralée.
- [0048] Ladite au moins une électrode négative est constituée d'une feuille de lithium ou d'un alliage de lithium recouverte sur au moins l'une de ses faces d'une couche d'alumine amorphe obtenue par le procédé selon l'invention.
- [0049] Ledit au moins un séparateur peut être constitué des mêmes matériaux que ceux cités

en lien avec le montage de type « bobineau » décrit ci-avant.

[0050] Ladite au moins une électrode positive comprend un support collecteur de courant pouvant se présenter sous la forme d'un feuillard métallique ou d'un tissu métallique. Un mélange comprenant du carbone poreux et au moins un liant est déposé sur le support. Le mélange de carbone poreux et de liant est comprimé sur le support au cours d'un calandrage. L'électrode obtenue présente une certaine flexibilité, ce qui permet son enroulement avec ledit au moins un séparateur et avec ladite au moins une électrode négative pour former le faisceau électrochimique spiralé.

[0051] Le faisceau électrochimique est introduit dans le conteneur de l'élément. Le feuillard métallique de l'électrode positive peut être relié électriquement à une borne de sortie de courant située sur un couvercle de l'élément. La feuille de lithium ou d'alliage de lithium peut être connectée électriquement à une paroi du conteneur de l'élément, par exemple le fond. Le couvercle généralement métallique est soudé sur le bord de l'ouverture circulaire du conteneur. L'électrolyte est introduit dans l'élément à travers un orifice de remplissage généralement situé à travers le couvercle. Le ou les sels de lithium ainsi que le solvant de l'électrolyte peuvent être identiques à ceux décrits en lien avec le montage de type « bobineau » décrit ci-avant.

[0052] L'élément selon l'invention est de préférence de type primaire et trouve à s'appliquer à tous les domaines d'application classiques. Il est particulièrement adapté pour alimenter des appareils de mesure (compteurs d'eau par exemple).

[0053] EXEMPLES

[0054] Différents éléments électrochimiques primaires de type Li/SOCl₂ de format cylindrique ont été fabriqués. Chacun de ces éléments comprend une électrode positive constituée d'un bloc de carbone poreux imprégnée par du SOCl₂. Du tétrachloroaluminate de lithium LiAlCl₄ a été préalablement dissous dans SOCl₂. Sa concentration est de 0,6 M dans tous les éléments. L'électrode négative est soit une feuille de lithium nue, c'est-à-dire non revêtue d'alumine amorphe pour les éléments A1-A3 de référence, soit une feuille de lithium recouverte d'alumine amorphe déposée par pulvérisation cathodique radiofréquence pour les éléments B1-B5 selon l'invention.

[0055] Le tableau 2 récapitule les caractéristiques des différents éléments fabriqués.

[0056] [Tableaux2]

Elément	Structure de l'électrode négative	Epaisseur de la couche d'alumine amorphe (nm)	Re(Z) (ohm)
A1*	Feuille de lithium non revêtue	-	40
A2*		-	50
A3*		-	60
B1	Feuille de lithium revêtue d'alumine amorphe	20	≈10
B2		15	≈10
B3		10	≈10
B4		1	≈10
B5		40	≈10

* exemple hors invention

[0057] Les éléments ont été stockés pendant une semaine à 20°C puis leur spectre d'impédance complexe a été tracé. Les différents spectres obtenus ont été superposés à la [Fig.5]. Les mesures d'impédance complexe ont été réalisées en mode potentiostatique avec un potentiostat-galvanostat de type PARSTAT SOLARTRON équipé d'un module spectroscopie d'impédance en utilisant une amplitude en potentiel de 5 mV autour de la tension à vide dans un domaine de fréquence compris entre 0,01 Hz et 150 kHz. La partie réelle Re(Z) de l'impédance complexe Z a été relevée et reportée dans le Tableau 2.

[0058] On note les résultats suivants :

- La valeur de la partie réelle Re(Z) de l'impédance complexe des éléments A1 à A3 est supérieure à celle des éléments B1 à B5, ce qui indique une impédance supérieure causée par la formation de chlorure de lithium LiCl à la surface de l'électrode négative supérieure pour les éléments A1 à A3. De plus, la formation de LiCl semble aléatoire pour les éléments A1 à A3 car les valeurs de Re(Z) sont dispersées.

- Une faible épaisseur d'alumine amorphe suffit à ralentir la croissance de LiCl. En effet, l'élément B4 dont l'électrode négative n'est revêtue que par seulement 1 nm d'alumine amorphe présente néanmoins une impédance nettement plus faible que celle des éléments A1 et A3.

[0059] Après un mois de stockage à 20°C, les éléments A1, B1 à B5 ont subi un test de décharge permettant d'évaluer l'importance de la polarisation. La décharge a consisté en un pulse de décharge au courant de C/60 pendant 5 minutes à la température de 20°C. La [Fig.6] est une superposition des courbes de tension en décharge des

différents éléments testés. On note une chute de tension transitoire qui intervient dans les premiers instants de la décharge et qui provient de la polarisation de l'électrode négative. La chute de tension dans les premiers instants est d'autant plus marquée que la couche de passivation de LiCl est épaisse. La chute de tension est d'environ 2 V pendant la première milliseconde de décharge pour l'élément A1 de référence alors qu'elle n'est plus que de 0,5 V pour les éléments B1 à B5. On note de nouveau qu'une faible épaisseur d'alumine de 1 nm est suffisante pour limiter la polarisation de l'élément.

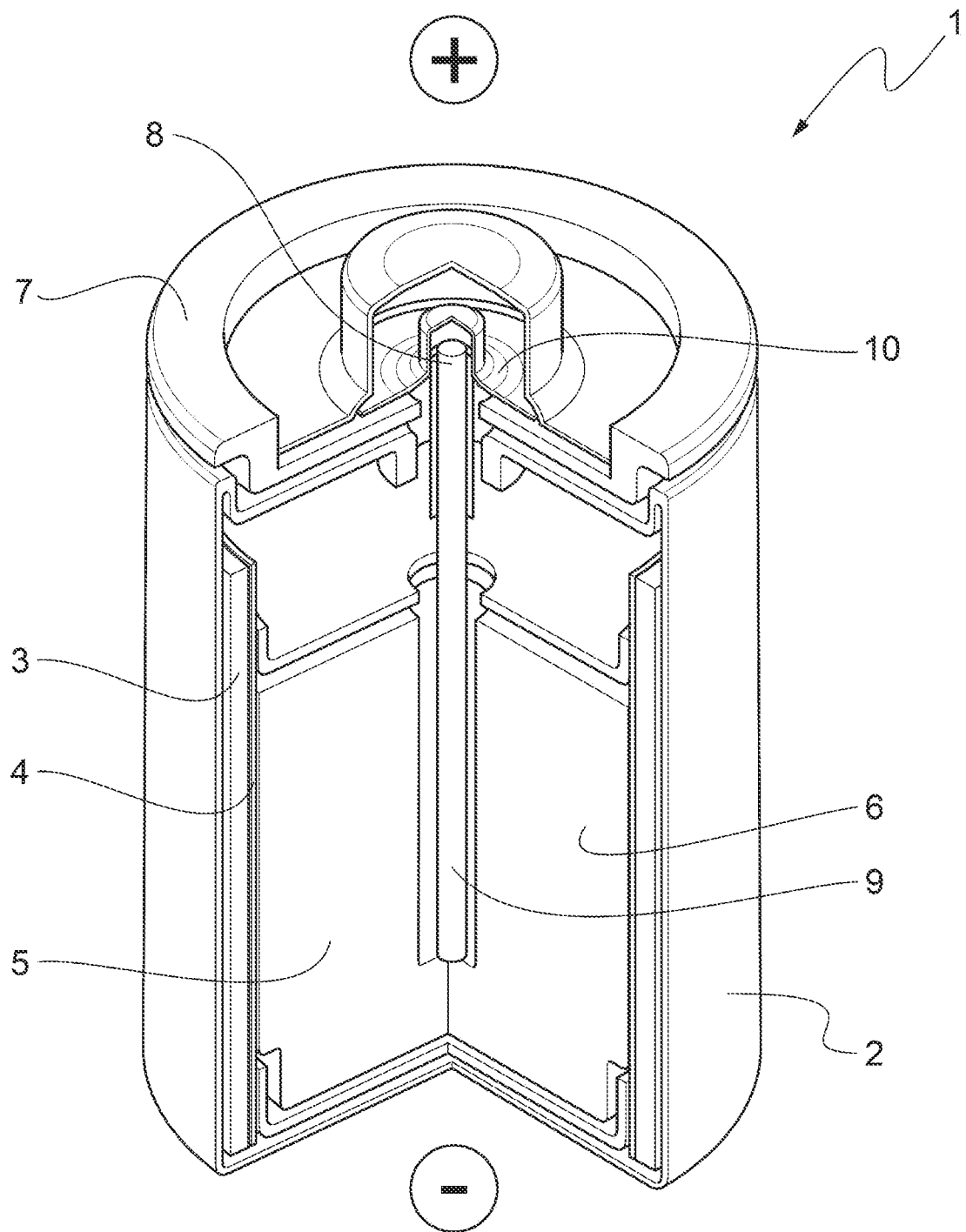
[0060] Les éléments A1, B1 à B5 ont été stockés pendant une semaine supplémentaire à 20°C et ont subi le même test de décharge. La [Fig.7] est une superposition des courbes de décharge des différents éléments testés. On note que la chute de tension des éléments B1 à B5 pendant la phase transitoire de la première milliseconde est plus modérée que celle de l'élément A1.

[0061] De nouveaux éléments A1, B1 à B5 ont été fabriqués et stockés pendant un mois à 50°C afin d'évaluer si le bénéfice du revêtement d'alumine amorphe se manifestait également après un stockage de l'élément à une température supérieure à 20°C. Ils ont ensuite subi le même test de décharge que celui décrit précédemment. La [Fig.8] est une superposition des courbes de décharge des différents éléments testés. La tension de l'élément A1 hors invention chute rapidement pour devenir nulle après seulement 5 ms. Par comparaison, la chute de tension est beaucoup plus modérée pour les éléments B1 à B5. On note qu'une forte épaisseur de la couche d'alumine ne conduit pas nécessairement à une meilleure réduction de la polarisation. L'élément B4 dans lequel l'épaisseur de la couche d'alumine est de 1 nm donne un meilleur résultat que l'élément B5 dans lequel l'épaisseur de la couche d'alumine est de 40 nm.

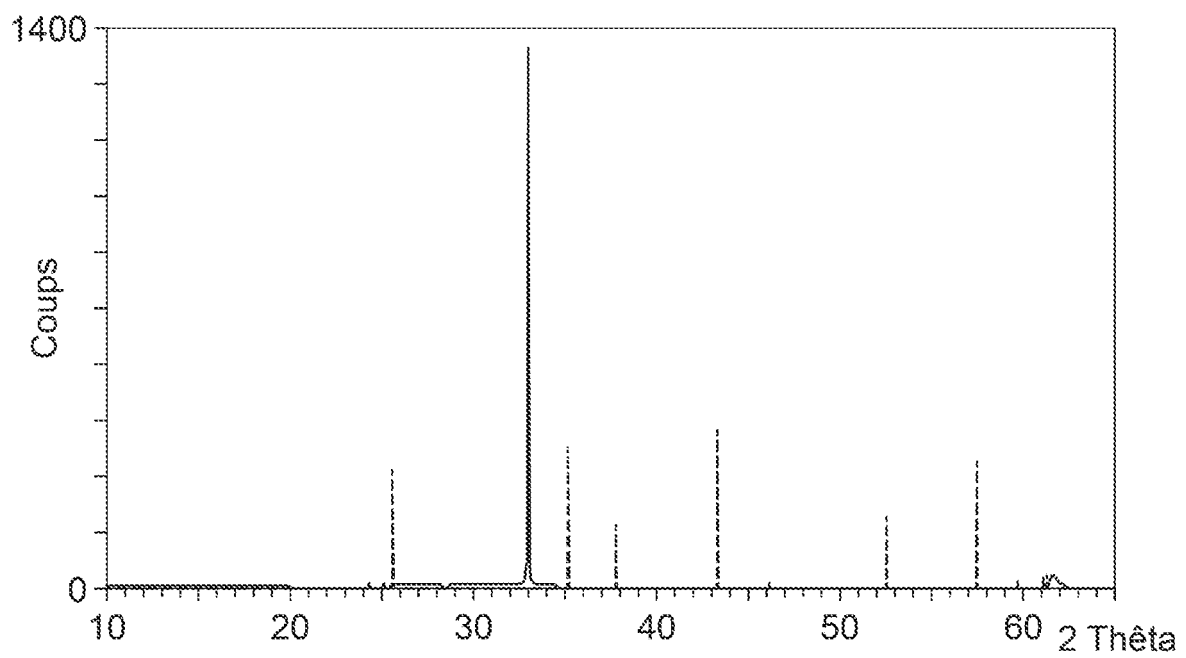
Revendications

- [Revendication 1] Un élément électrochimique (1) comprenant :
- une électrode positive (5) comprenant une matière active liquide (6) choisie parmi SO_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 et un mélange de plusieurs de ceux-ci ;
 - une électrode négative (3) comprenant une feuille de lithium ou d'un alliage à base de lithium recouverte sur au moins l'une des faces par une couche d'alumine Al_2O_3 amorphe.
- [Revendication 2] Élément électrochimique selon la revendication 1, dans lequel la couche d'alumine présente une épaisseur allant de 1 à 100 nm.
- [Revendication 3] Élément électrochimique selon la revendication 2, dans lequel la couche d'alumine présente une épaisseur allant de 5 à 35 nm.
- [Revendication 4] Élément électrochimique selon la revendication 3, dans lequel la couche d'alumine présente une épaisseur allant de 5 à 20 nm.
- [Revendication 5] Élément électrochimique selon la revendication 2, dans lequel la couche d'alumine présente une épaisseur allant de 1 à 10 nm.
- [Revendication 6] Élément électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le taux de recouvrement de la face de la feuille de lithium par l'alumine va de 50 à 100 %.
- [Revendication 7] Élément électrochimique selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant un conteneur (2) de format cylindrique.
- [Revendication 8] Élément électrochimique selon la revendication 7, dans lequel la feuille de lithium ou d'alliage de lithium est plaquée contre une paroi interne du conteneur, la couche d'alumine étant déposée uniquement sur la face de la feuille de lithium qui est orientée vers l'intérieur du conteneur.
- [Revendication 9] Élément électrochimique selon l'une des revendications 7 ou 8, dans lequel l'électrode positive est constituée d'un bloc de carbone poreux dont les pores contiennent SO_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 ou un mélange de plusieurs de ceux-ci.
- [Revendication 10] Élément électrochimique selon la revendication 7, dans lequel l'électrode positive, un séparateur et l'électrode négative sont superposés et enroulés pour constituer un faisceau électrochimique spiralé.
- [Revendication 11] Procédé de fabrication d'un élément électrochimique (1) selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape de dépôt d'une couche d'alumine Al_2O_3 amorphe sur au moins une face d'une feuille (3) de lithium ou d'un alliage à base de lithium par la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence.

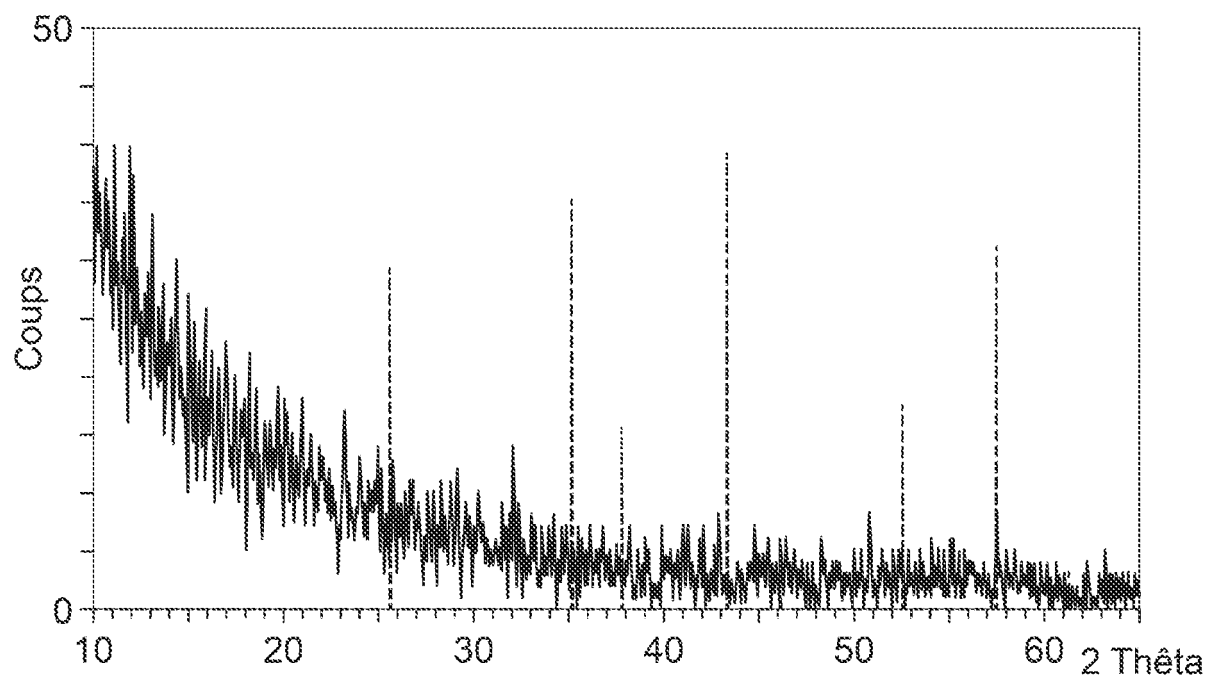
[Fig. 1]



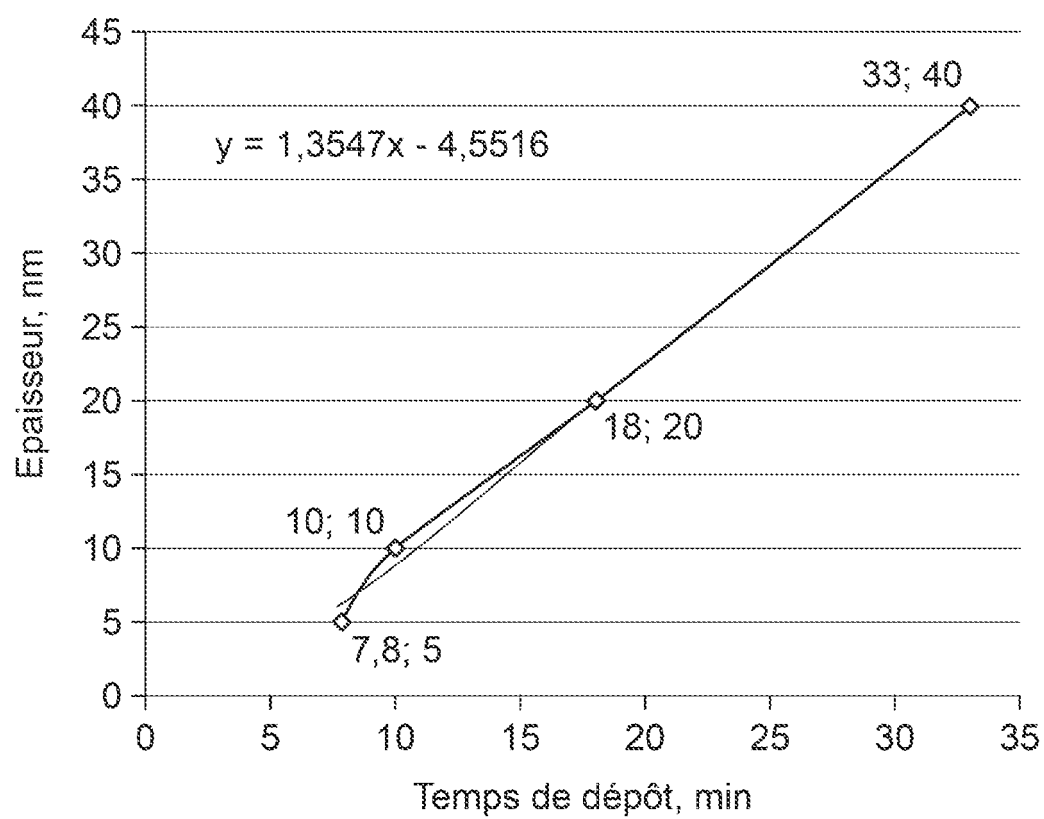
[Fig. 2]



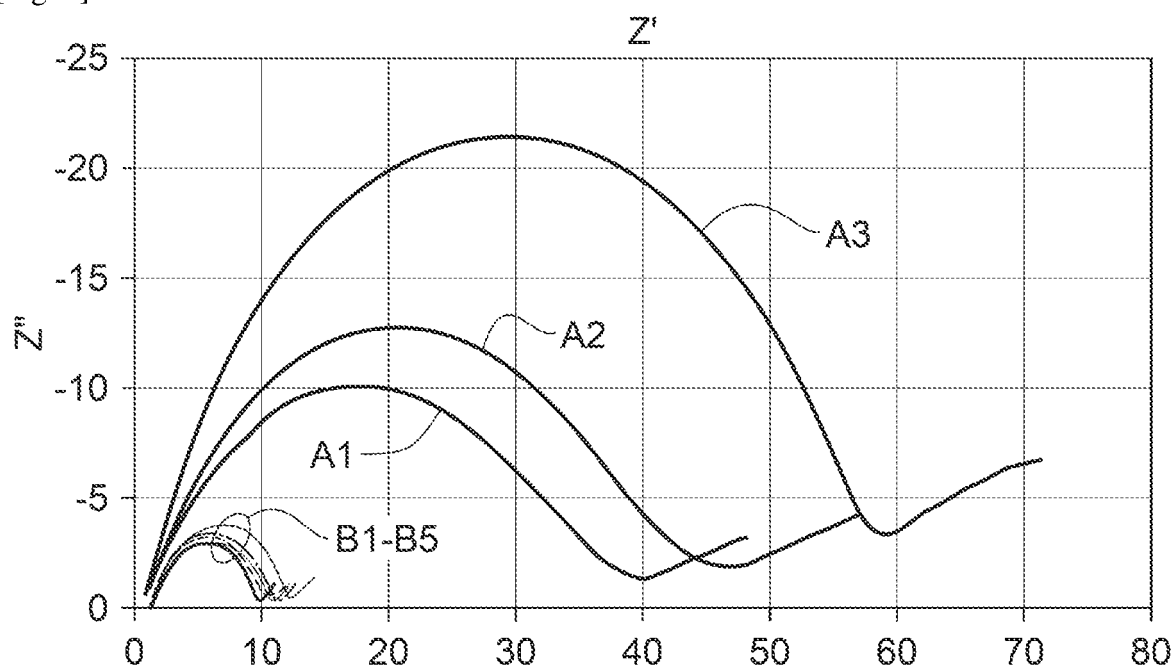
[Fig. 3]



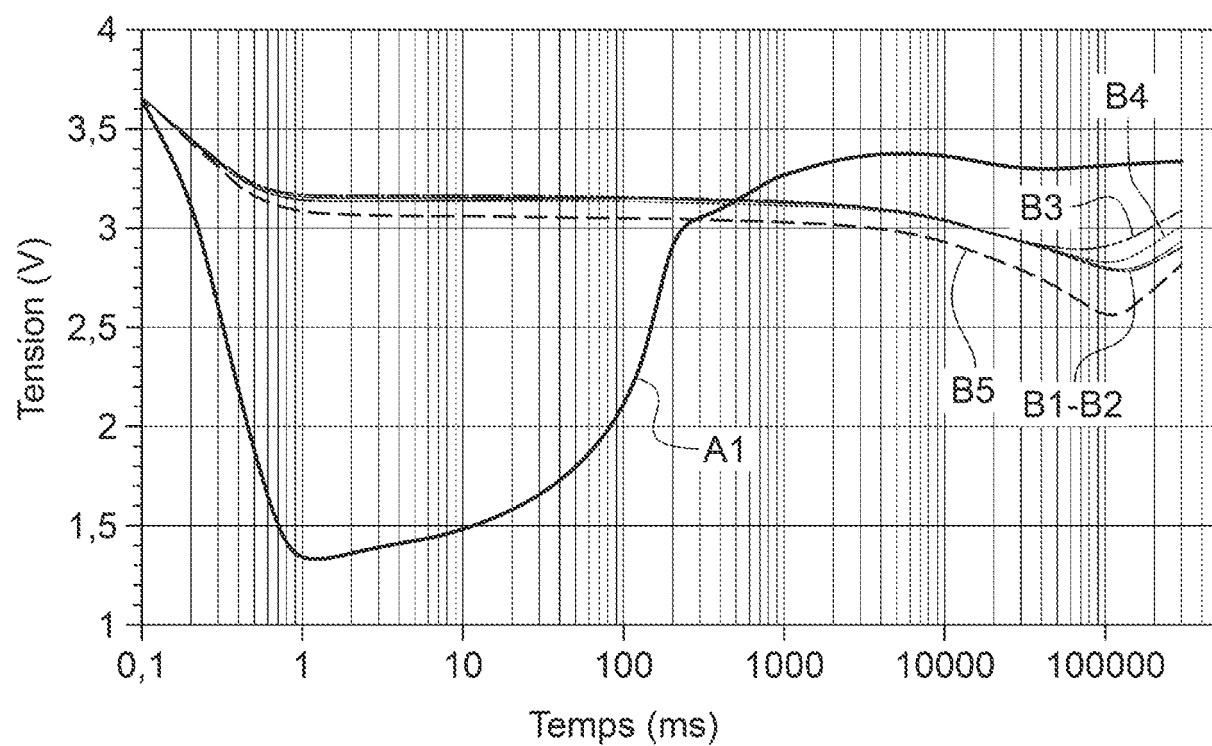
[Fig. 4]



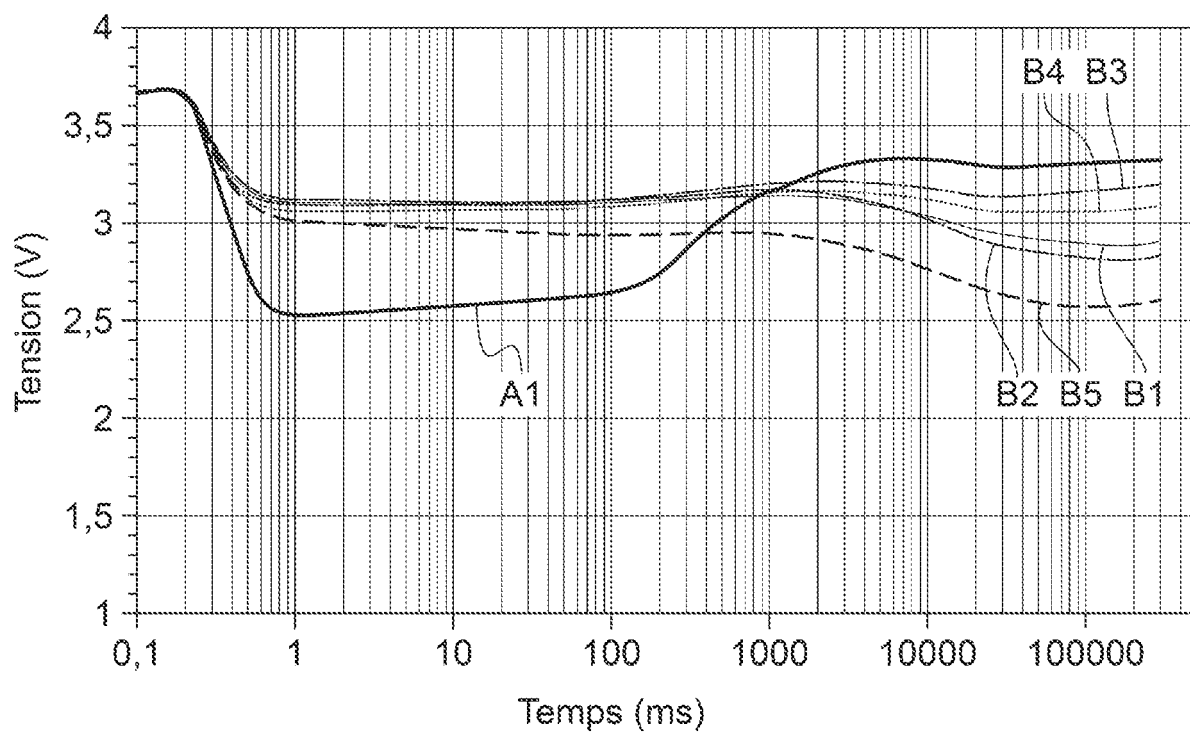
[Fig. 5]



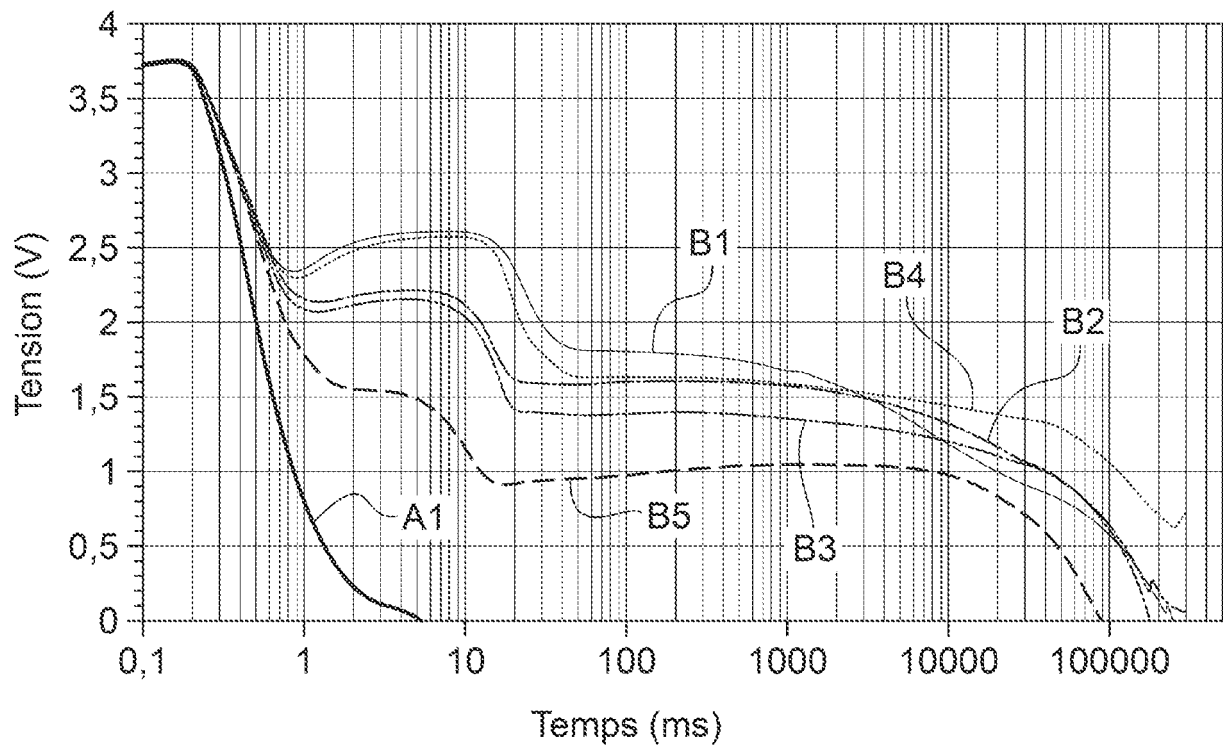
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 909047
FR 2205754

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 4 283 469 A (GOEBEL FRANZ ET AL) 11 août 1981 (1981-08-11)	1,6-10	H01M4/134
A	* colonne 2, ligne 57 - colonne 3, ligne 2 * * colonne 3, ligne 40 - colonne 4, ligne 41 * * revendications 1-5 * -----	2-5,11	H01M4/1395 H01M6/14
X	US 2012/082872 A1 (SCHMIDT RUDIGER [DE] ET AL) 5 avril 2012 (2012-04-05)	1,6-10	
A	* revendications 1-13 * * alinéa [0096] * -----	2-5,11	
Y	EP 0 256 205 A1 (GRACE W R & CO [US]) 24 février 1988 (1988-02-24)	1,6-10	
A	* revendications 1-8 * -----	2-5,11	
Y	EP 0 580 506 A1 (ALSTHOM CGE ALCATEL [FR]) 26 janvier 1994 (1994-01-26)	1,6-10	
A	* revendications 1-5 * * exemples 1-3 * -----	2-5,11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	EP 3 203 567 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 9 août 2017 (2017-08-09)	1,6-10	H01M
A	* revendications 1-6 * -----	2-5,11	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 février 2023		Haering, Christian	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2205754 FA 909047**

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 **10-02-2023**
 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 4283469	A	11-08-1981	AUCUN	
US 2012082872	A1	05-04-2012	CN 103201891 A	10-07-2013
			EP 2622676 A1	07-08-2013
			JP 2013542562 A	21-11-2013
			KR 20130119431 A	31-10-2013
			TW 201218480 A	01-05-2012
			US 2012082872 A1	05-04-2012
			WO 2012042005 A1	05-04-2012
EP 0256205	A1	24-02-1988	AT 56312 T	15-09-1990
			AU 587116 B2	03-08-1989
			BR 8701303 A	22-03-1988
			CA 1278336 C	27-12-1990
			EP 0256205 A1	24-02-1988
			IL 81960 A	17-09-1990
			JP 2588523 B2	05-03-1997
			JP S6351048 A	04-03-1988
			KR 880003446 A	17-05-1988
			US 4791037 A	13-12-1988
EP 0580506	A1	26-01-1994	CA 2101089 A1	24-01-1994
			DE 69319387 T2	19-11-1998
			DK 0580506 T3	26-10-1998
			EP 0580506 A1	26-01-1994
			FR 2694135 A1	28-01-1994
			JP H06187992 A	08-07-1994
			US 5512386 A	30-04-1996
EP 3203567	A1	09-08-2017	CN 107078343 A	18-08-2017
			EP 3203567 A1	09-08-2017
			JP 6917888 B2	11-08-2021
			JP 2017535036 A	24-11-2017
			KR 20160051574 A	11-05-2016
			US 2017331150 A1	16-11-2017