

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 26557

(54) Élément d'anode active, procédé de préparation d'anodes actives molles et pile électrochimique utilisant une telle anode.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). H 01 M 4/40, 4/06, 6/14.

(22) Date de dépôt..... 15 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 21 décembre 1979, n° 106.024.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 26 du 26-6-1981.

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

(72) Invention de : Alfred L. Conte.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

L'invention concerne les anodes actives constituées de matières telles que le lithium, le sodium et le calcium et revêtues d'une matière en particules électriquement non conductrice et chimiquement et électrochimiquement inerte, ainsi qu'un procédé de production de ces anodes.

Le développement de piles à haute énergie exige la compatibilité d'un électrolyte possédant des propriétés électrochimiques souhaitables avec des matières anodiques hautement actives telles que le lithium, le calcium, le sodium et autres, et l'utilisation efficace de matières cathodiques à haute énergie spécifique telles que FeS_2 , Co_3O_4 , PbO_2 , des oxyhalogénures et autres. Un inconvénient de la fabrication et de l'assemblage de ces piles à haute énergie est que les anodes, par exemple en lithium, sont souvent constituées d'une matière molle et collante, de sorte que les anodes tendent à adhérer les unes aux autres lorsqu'elles sont transportées entre différentes zones pour l'assemblage des piles. De plus, des anodes, par exemple en lithium, ont une tendance à accumuler des charges statiques pendant leur transport des lieux de production vers les lieux d'assemblage.

Pour la production de bandes de lithium molles et collantes, il a été proposé dans l'art antérieur, en particulier dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 721 113, de produire des bandes minces et continues de lithium par laminage à froid du lithium métallique en même temps que ce dernier est comprimé entre des surfaces lisses d'une composition polymérique solide, composition qui ne réagit pas avec le lithium et qui possède une énergie superficielle critique ne dépassant pas 46.10^{-3} J/m^2 à 20°C . L'utilisation d'une feuille polymérique est essentielle pour empêcher l'adhérence du lithium aux surfaces métalliques du cylindre. Une fois que des bandes continues de lithium sont produites, un autre problème se pose pour le découpage du lithium métallique en plusieurs pièces pouvant être utilisées comme anodes de lithium dans divers types de piles. Pour résoudre ce problème, il est décrit dans l'art antérieur, en

particulier dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 060 017, qu'une pellicule souple, de préférence en matière plastique, est intercalée entre la lame d'un dispositif de coupe et une bande de lithium de manière que, lorsque la lame est appliquée à force contre l'enclume sous une force suffisante pour couper le lithium, la pellicule empêche tout contact entre la lame et le lithium. Ceci évite toute accumulation de lithium sur la lame, une telle accumulation risquant autrement de se produire après seulement quelques opérations de coupe. Bien que des solutions aient été proposées, dans l'art antérieur, pour la production de plusieurs électrodes de lithium à partir d'une bande de lithium, il se pose toujours un problème lors du transport des électrodes de lithium du lieu de production vers le lieu d'assemblage où elles sont montées dans une pile. Des électrodes de lithium rectangulaires, carrées, circulaires ou de toute autre forme sont en général transportées vers le poste d'assemblage où elles sont ensuite dirigées vers des machines d'alimentation automatiques et montées chacune dans un boîtier de pile. On a observé que pendant le transport vers le poste d'assemblage et pendant l'alimentation automatique de ce poste d'assemblage en anodes de lithium, les anodes de lithium fraîchement coupées ont tendance à adhérer les unes aux autres et à accumuler une charge statique, de sorte que les anodes tendent ensuite à adhérer à d'autres surfaces, ce qui entraîne une interruption de l'opération d'assemblage. Ce problème est surtout sensible lors de l'utilisation d'anodes en lithium pour des piles miniatures du type "bouton" dans lesquelles les anodes peuvent avoir des dimensions descendant jusqu'à un carré de 5,58 mm de côté et de 2,5 mm d'épaisseur. Un autre problème se posant lors du transport des anodes de lithium vers le lieu d'assemblage et lors de l'alimentation du poste d'assemblage en anodes est qu'il tend à se produire un revêtement de lithium sur toute surface métallique ou de matière plastique avec laquelle le lithium entre en contact. Lors de la production de bandes de lithium, cette tendance du lithium à s'accumuler sur des surfaces métalliques est

éliminée par l'utilisation de polymères tels que ceux décrits dans le brevet N° 3 721 113 précité et par l'utilisation d'une pellicule souple de matière plastique, comme décrit dans le brevet N° 4 060 017 précité. Ces solutions ne peuvent
5 être utilisées pour le transport d'anodes de lithium vers le lieu d'assemblage, car les anodes se présentent sous la forme de pièces distinctes et relativement petites et toute tentative pour intercaler une matière plastique ou un polymère entre les anodes demande du temps, un travail
10 difficile et un coût élevé.

L'invention a pour objet une anode active revêtue, par exemple une anode de lithium, conçue pour freiner l'accumulation de charges statiques et pour ne pas adhérer aux surfaces de métal et de matière plastique, ainsi
15 qu'à d'autres anodes de lithium pendant leur transport vers un lieu d'assemblage. L'invention a également pour objet une anode active molle, portant un revêtement d'une matière en particules non conductrice du courant électrique et chimiquement et électrochimiquement inerte.

20 L'invention concerne également un procédé de production d'éléments d'anodes actives, par exemple en lithium, présentant un revêtement d'une matière en particules non conductrice du courant électrique et chimiquement et électrochimiquement inerte, par exemple du talc, de l'oxyde
25 de zinc, de l'alumine ou de l'oxyde de lithium.

L'invention concerne en outre une anode de lithium qui présente un revêtement d'une matière en particules non conductrice du courant électrique et chimiquement et électrochimiquement inerte, à raison
30 d'environ 0,1 à environ 8 mg/cm².

L'invention sera décrite plus en détail ci-dessous.

L'invention concerne donc une anode active molle dont la surface est revêtue d'une matière en particules non
35 conductrice du courant électrique et chimiquement et électrochimiquement inerte, à raison d'environ 0,1 à environ 8 mg/cm², et de préférence à raison d'environ 0,3 à environ 4 mg/cm², afin de freiner l'accumulation de l'électricité

statique et de s'opposer à la tendance de l'anode à adhérer à des surfaces et à d'autres anodes avant son montage dans une pile.

L'invention concerne également un procédé de
5 préparation d'anodes actives molles qui peuvent être manipulées sans adhérer les unes aux autres ou à d'autres équipements avant leur montage dans une pile, ce procédé consistant à revêtir plusieurs éléments d'anodes actives
10 particules non conductrice du courant électrique et chimiquement et électrochimiquement inerte, à raison d'environ 0,1 à environ 8 mg/cm², et de préférence à raison d'environ 0,3 à environ 4 mg/cm².

Des éléments d'anodes actives molles convenant à
15 l'invention peuvent être réalisés dans des matières choisies dans le groupe comprenant le lithium, le sodium, le calcium et autres. On a observé en particulier, lors de la production d'anodes de lithium et de leur montage dans des piles, que le lithium a tendance à accumuler des charges statiques et à
20 adhérer aux surfaces de métaux et de matières plastiques. En recouvrant la surface des anodes de lithium d'une matière en particules, par exemple du talc, dans les plages indiquées ci-dessus, on élimine efficacement l'accumulation des charges statiques et on réalise une couche de séparation
25 empêchant le lithium d'adhérer à d'autres surfaces métalliques et de matière plastique ainsi qu'à d'autres anodes de lithium.

La matière en particules, non conductrice du courant électrique et chimiquement et électrochimiquement
30 inerte, utilisée dans l'invention peut être choisie dans le groupe comprenant du talc, de l'oxyde de zinc, de l'alumine, de l'oxyde de lithium, de l'oxyde de sodium, de l'oxyde de calcium et autres. Comme indiqué précédemment, cette matière doit être appliquée sur la surface de l'anode dans les plages
35 indiquées. Une quantité de matière en particules inférieure à 0,1 mg/cm² de surface d'anode est insuffisante pour réaliser efficacement une couche protectrice de séparation pouvant être utilisée pour empêcher l'accumulation de charges et

empêcher les anodes d'adhérer à d'autres surfaces et entre elles. Une quantité de particules supérieure à 8 mg/cm^2 de surface d'anode constitue un revêtement trop important de la surface de l'électrode qui n'apporte pas de protection supplémentaire contre l'accumulation des charges statiques et l'atténuation ou la suppression de l'adhérence des éléments d'anodes. La dimension des particules de la matière utilisée peut varier, et elle est de préférence inférieure à environ 50 micromètres.

10 L'une des matières en particules préférées pour l'utilisation de l'invention est un talc fin, disponible dans le commerce. Le terme "talc" couvre une grande gamme de minéraux naturels dont la plupart sont riches en silicates de magnésium. Le talc est fondamentalement un minéral tendre
15 comprenant un silicate de magnésium basique qui est généralement blanchâtre, verdâtre ou grisâtre et dont le toucher est glissant. Bien qu'il existe une grande variété de talcs disponibles dans le commerce, certains d'entre eux contenant de petites quantités d'impuretés, ils peuvent être
20 utilisés dans l'invention, pourvu que les impuretés qu'ils contiennent ne nuisent pas à l'anode active, par exemple en lithium, ou à la pile dans laquelle l'anode doit être utilisée. Le seul critère demandé est que le talc ne soit pas conducteur du courant électrique et qu'il soit chimiquement
25 et électrochimiquement inerte envers l'anode active. De plus, les particules de matière doivent également être non conductrices du courant électrique et chimiquement et électrochimiquement inertes envers les divers autres éléments de la pile avec lesquels elles entrent en contact
30 lorsqu'elles se trouvent assemblées dans une pile en formant le revêtement de l'anode. En ce qui concerne l'invention, le talc peut comprendre de la stéatite, qui est une matière analogue au talc et pouvant avoir diverses compositions, et de la pyrophyllite qui est l'analogue du talc avec
35 l'aluminium, ayant une composition théorique $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, alors que la composition théorique du talc, qui est un silicate de magnésium anhydre, est $\text{Mg}_3\text{SiO}_{10}(\text{OH})_2$.

Bien qu'il soit préféré d'utiliser le talc comme matière en particules pour revêtir une anode active, les oxydes du lithium, du sodium ou du calcium sont également souhaitables, car, lorsqu'ils sont utilisés conjointement avec des anodes de lithium, de sodium ou de calcium, respectivement, ils n'ajoutent aucune matière étrangère aux anodes, ni aux piles utilisant les anodes revêtues. Comme indiqué précédemment, il est essentiel que la matière de revêtement soit chimiquement et électrochimiquement inerte envers les divers éléments de la pile qu'il est prévu d'utiliser avec cette matière. En particulier, l'oxyde de lithium, en raison de sa toxicité, doit être manipulé avec soin et il ne doit pas être utilisé dans des piles contenant un milieu agressif du point de vue chimique, par exemple des piles aux oxyhalogénures.

Lors de l'utilisation des matières d'anodes revêtues selon l'invention dans des piles au lithium et au FeS_2 , des essais effectués sur ces piles montrent qu'aucune de ces matières ne soulève de problème sensible en ce qui concerne les caractéristiques de stockage ou de décharge des piles. Par conséquent, l'invention permet de produire des anodes revêtues qui peuvent ensuite être transportées et introduites en continu et automatiquement dans divers équipements industriels, et montées automatiquement dans des piles, à des cadences de production souhaitables.

L'invention sera décrite plus en détail dans l'exemple suivant donné à titre nullement limitatif.

EXEMPLE

On produit plusieurs lots de piles dans lesquels chaque pile comporte une anode de lithium de 0,037 g (mesurant 5,75 mm de longueur, 5,59 mm de largeur et 2,54 mm d'épaisseur), une anode de 0,207 g contenant du FeS_2 , un séparateur en polypropylène et 130 microlitres d'une solution d'électrolyte constituée de LiCF_3SO_3 1M dans environ 40 % en volume de dioxolane, environ 30 % en volume de diméthoxyéthane, environ 30 % en volume de 3-méthyl-2-oxazolidone et une trace (environ 0,1 % en volume) de diméthylisoxazole. Ces composants sont assemblés dans un

boîtier métallique conducteur et scellés au moyen d'un couvercle métallique conducteur. Les piles du lot A contiennent des anodes de lithium brillantes. Les piles du lot B contiennent des anodes de lithium ayant été traitées au tonneau avec du talc de qualité industrielle, ayant l'analyse chimique suivante : 61 à 62 % de SiO_2 , 30 à 33 % de MgO , 0,8 à 1,2 % de Fe_2O_3 , 0,1 à 3 % de CaO et environ 0,5 % d'humidité. Une proportion de 95 % des particules de talc mesure 40 micromètres ou moins. La surface des anodes porte environ 0,3 mg de talc par cm^2 . Les piles du lot C contiennent des anodes de lithium saupoudrées d'une poudre d'oxyde de lithium. Les piles du lot D contiennent des anodes de lithium saupoudrées d'une poudre d'alumine (Al_2O_3) et les piles du lot E sont saupoudrées d'une poudre d'oxyde de zinc. Toutes les poudres ont été placées dans une salle sèche afin que l'humidité excessive en soit éliminée avant l'application de ces poudres sur les anodes de lithium.

On provoque la décharge de plusieurs des piles de chaque lot dans une charge de 15 ohms jusqu'à ce que la tension ait baissé de 1,2 volt et le temps moyen de décharge est enregistré, ainsi que la charge moyenne calculée pour chaque lot comme indiqué dans le tableau I.

TABLEAU I

<u>Lot de piles</u>	<u>Nombre de piles</u>	<u>Heures (moyenne)</u>	<u>C (moyenne)</u>
25 A	3	1105	406,8
B	3	1158	424,8
C	3	1160	424,8
D	2	990	363,6
E	3	1115	410,4

30

On stocke ensuite trois piles de chaque lot à 71°C, pendant les durées indiquées dans le tableau II, et la diminution moyenne de hauteur de chaque lot de piles est mesurée, comme également indiqué dans le tableau II.

TABLEAU II

<u>Lot de piles</u>		<u>Variation de hauteur (mm)</u>		
		Un mois	Deux mois	Trois mois
5	A	-0,051	-0,051	-0,076
	B	-0,051	-0,051	-0,076
	C	-0,051	-0,051	-0,076
	D	-0,025	-0,051	-0,076
	E	-0,025	-0,051	-0,051

10 On provoque la décharge de plusieurs piles de chacun des lots A, B et D, à 35°C, dans une charge de 15 kilohms jusqu'à une baisse de tension de 1,2 volt, et on mesure la diminution (-) ou l'accroissement (+) de la hauteur de chaque pile, comme indiqué dans le tableau III.

15 **TABLEAU III**

<u>Lots de piles</u>		<u>Variation de hauteur (mm)</u>
20	A-pile 1	+0,025
	A-pile 2	-0,076
	A-pile 3	-0,051
25	B-pile 1	-0,076
	B-pile 2	-0,051
	B-pile 3	-0,076
30	C-pile 1	-0,102
	C-pile 2	+0,025

25 Les données obtenues à partir des essais précédents montrent que le revêtement des anodes de lithium à l'aide des diverses poudres indiquées précédemment n'a aucun effet nuisible sur les caractéristiques de décharge ou de stockage des piles. On observe que les anodes revêtues n'adhèrent pas à la surface des équipements utilisés pour leur transport vers le lieu d'assemblage ni à la surface des équipements utilisés pour le montage de ces anodes revêtues dans les piles, et que lesdites anodes n'adhèrent pas entre elles avant leur assemblage dans les piles. On parvient ainsi à une alimentation automatique continue et efficace du lieu d'assemblage en anodes, lieu dans lequel ces anodes sont ensuite montées efficacement et automatiquement dans les piles.

Il va de soi que de nombreuses modifications peuvent être apportées à l'anode et au procédé décrit sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Elément d'anodes actives, constitué d'une matière choisie dans le groupe comprenant du lithium, du sodium et du calcium, caractérisé en ce que sa surface est revêtue d'une matière en particules non conductrice du courant électrique et chimiquement et électrochimiquement inerte, à raison d'environ 0,1 à environ 8 mg/cm².

2. Elément d'anodes actives selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière en particules est utilisée à raison d'environ 0,3 à environ 4 mg/cm² et est choisie dans le groupe comprenant du talc, de l'oxyde de zinc, de l'alumine, de l'oxyde de lithium, de l'oxyde de sodium et de l'oxyde de calcium.

3. Elément d'anodes actives selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'anode est en lithium, en sodium ou en calcium et en ce que la matière en particules est choisie dans le groupe comprenant du talc, de l'oxyde de zinc, de l'alumine et de l'oxyde de calcium.

4. Procédé de préparation d'anodes actives molles pouvant être manipulées sans adhérer les unes aux autres, ni aux équipements avant leur montage dans une pile, caractérisé en ce qu'il consiste à revêtir plusieurs éléments d'anodes actives molles avec une matière en particules non conductrice du courant électrique et chimiquement et électrochimiquement inerte, à raison d'environ 0,1 à environ 8 mg/cm².

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les éléments d'anodes actives molles et une matière en particules non conductrice du courant électrique et chimiquement et électrochimiquement inerte sont agités ensemble dans un tonneau afin que les éléments d'anodes soient revêtus d'une couche de matière en particules à raison d'environ 0,1 à environ 8 mg/cm².

6. Pile électrochimique, caractérisée en ce qu'elle comporte une matière de cathodes actives, un électrolyte et un élément d'anodes actives revêtu d'une matière en particules non conductrice du courant électrique et chimiquement et électrochimiquement inerte, à raison d'environ 0,1 à environ 8 mg/cm².

7. Pile selon la revendication 6, caractérisée en ce que la matière en particules est utilisée à raison d'environ 0,3 à environ 4 mg/cm² et en ce que l'anode est réalisée dans une matière choisie dans le groupe comprenant
- 5 du lithium, du sodium et du calcium, la matière en particules étant choisie dans le groupe comprenant du talc, de l'oxyde de zinc, de l'alumine, de l'oxyde de lithium, de l'oxyde de sodium et de l'oxyde de calcium.