



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 884.034

Classif. Internat.: H 01 M

Mis en lecture le: 29 -12- 1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;*

*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;*

*Vu le procès-verbal dressé le 26 juin 1978 à 15 h. 50*

*au Service de la Propriété industrielle;*

## ARRÊTE :

**Article 1.** — *Il est délivré à la Sté dite : UNION CARBIDE CORPORATION, 270 Park Avenue, New York, New York 10017 (Etats-Unis d'Amérique),*

*repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles,*

*un brevet d'invention pour : Pile non aqueuse,*

*qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 27 juin 1979, n° 052.467 et le 6 mai 1980, n° 147.218 au nom de T. Kalnoki-Kis dont elle est l'ayant cause.*

**Article 2.** — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

*Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.*

Bruxelles, le 29 décembre 1978

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPÊTEUR

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

UNION CARBIDE CORPORATION

p o u r

Pile non aqueuse.

---

Demandes de brevets aux Etats-Unis d'Amérique n° 052.467  
du 27 juin 1979 et n° 147.218 du 6 mai 1980 en faveur de  
T. KALNOKI-KIS.

---

La présente invention concerne une pile non aqueuse comprenant une anode en métal actif, un collecteur cathodique et un cathode-électrolyte conduisant les ions, formé d'un corps dissous dans un liquide cathodique actif et renfermant en solution un polymère vinylique.

La réalisation de batteries de grande énergie nécessite, entre autres choses, la compatibilité d'un électrolyte possédant les propriétés électrochimiques souhaitées avec des matières anodiques très réactives, telles que le lithium, entre autres. 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, de façon à réaliser la grande densité d'énergie offerte par 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 formé d'un corps dissous tel que, par exemple, un sel ou complexe métallique d'éléments du Groupe IA, du Groupe IIA, du Groupe IIIA ou du Groupe VA 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.

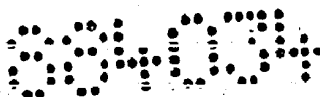
On connaît de très nombreux corps dissous et l'emploi de beaucoup d'entre eux a été préconisé, mais le choix d'un solvant convenable a été particulièrement problématique. Théoriquement, l'électrolyte d'une batterie doit comprendre un solvant et un corps dissous formant une paire, à large plage d'existence à l'état liquide, à grande conductivité ionique et à 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 est destinée à fonctionner à des températures ambiantes autres que les températures normales. Une grande

7

conductivité ionique est nécessaire si la batterie doit avoir une grande puissance nominale. Les matières constituant les électrodes, les matériaux de constitution de la pile et les produits de réaction dans la pile doivent être stables pour  
5 assurer une longue durée de conservation, lorsque la pile est utilisée dans une batterie primaire ou secondaire.

La littérature a fait connaître récemment que certaines matières sont capables de se comporter à la fois comme un support d'électrolyte, c'est-à-dire comme un solvant pour  
10 le sel électrolytique 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 font connaître chacun que l'anhydride sulfureux liquide ou des solutions d'anhydride sulfureux et d'un co-solvant assument  
15 cette double fonction dans des piles électrochimiques non aqueuses. Bien que ces solutions assument leur fonction double, leur utilisation n'est pas sans présenter plusieurs inconvénients. De l'anhydride sulfureux est toujours présent et, attendu qu'il s'agit d'un gaz aux températures  
20 ordinaires, il doit être retenu dans la pile sous la forme d'un liquide sous pression ou dissous dans un solvant liquide. Des problèmes de manutention et d'emballage sont engendrés si l'anhydride sulfureux est utilisé seul, et un composant additionnel et une autre opération de montage  
25 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 couvrant les températures ambiantes normales constitue une caractéristique souhaitable d'un solvant d'électrolyte. Evidemment, l'anhydride  
30 sulfureux est insuffisant sous ce rapport 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 révèle une pile électrochimique non aqueuse  
35 comprenant une anode, un collecteur cathodique et un cathode-électrolyte, ce dernier étant formé d'une solution d'un corps conduisant les ions dissous dans une cathode active (dépolarisateur), la cathode active (dépolarisateur) consistant



en un oxyhalogénure liquide d'un élément du Groupe V ou du  
Groupe VI du Tableau Périodique. Bien qu'on puisse utiliser  
efficacement des oxyhalogénures comme composant d'un  
cathode-électrolyte conjointement avec une anode formée d'un  
5 métal actif, telle qu'une anode de lithium, pour produire une  
pile convenable à grande densité d'énergie, on a observé que  
si la pile est conservée pendant une période prolongée  
d'environ 3 jours ou plus, une passivation de l'anode semble  
se produire et entraîne des retards indésirables de tension  
10 au début de la décharge en produisant en même temps une  
grande résistance interne de la pile.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 993 501  
fait connaître des moyens permettant de minimiser ou  
d'empêcher des retards indésirables de tension au début de la  
15 décharge de piles non aqueuses utilisant un cathode-  
électrolyte renfermant un oxyhalogénure, par formation d'un  
film de revêtement en polymère vinylique à la surface de  
l'anode qui se trouve au contact du cathode-électrolyte.

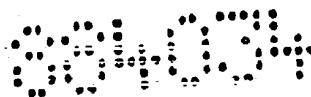
La demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique  
20 n° 15 938 fait connaître une pile non aqueuse comprenant une  
anode en métal actif tel que lithium, un cathode-électrolyte  
liquide comprenant un corps dissous dans un solvant qui est  
un oxyhalogénure d'un élément du Groupe V ou VI du Tableau  
Périodique avec incorporation de soufre élémentaire ou d'un  
25 composé de soufre au cathode-électrolyte de manière à  
éliminer sensiblement le retard initial de tension de la pile  
au cours de la décharge.

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

Un autre but de l'invention est de fournir une  
pile à cathode-électrolyte liquide dans laquelle un polymère  
vinylique est dissous dans le cathode-électrolyte liquide de  
manière à empêcher sensiblement la passivation de l'anode en  
35 métal actif au cours de l'entreposage et de l'utilisation de  
la pile.

L'invention a pour autre but de trouver une pile  
à cathode-électrolyte formée d'un oxyhalogénure, dans

7

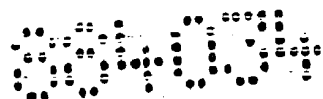


laquelle du soufre élémentaire ou un composé de soufre est présent dans le cathode-électrolyte comme enseigné par la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 15 938 précitée, en même temps qu'un polymère vinylique de manière à empêcher efficacement la passivation de l'anode en métal actif au cours de l'entreposage et de 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 ; une solution de cathode-électrolyte conduisant les ions, comprenant un corps dissous dans une cathode formée d'un liquide actif (dépolariseur) avec ou sans co-solvant réactif ou non réactif ; et un polymère vinylique est dissous dans le cathode-électrolyte de la pile de manière à réduire la durée de réponse de tension de la pile au cours de la décharge. La concentration du polymère vinylique en solution dans le cathode-électrolyte doit être comprise entre environ 0,25 et environ 4,0 g/litre de cathode-électrolyte. De préférence, la concentration doit se situer entre 0,25 et 1,5 g/litre et elle doit très avantageusement être d'environ 0,5 g/litre. Une concentration inférieure à 0,25 g/litre est considérée comme étant inopérante pour réduire notablement la durée de la réponse de tension lors de la décharge initiale tandis qu'une concentration de plus de 4,0 g/litre n'offre aucune amélioration réelle de réduction de la durée de réponse de tension lors de la décharge initiale.

Les polymères vinyliques que l'on peut utiliser avantageusement conformément à l'invention sont des polymères vinyliques normalement solides tels que des homopolymères de chlorure de vinyle ou de chlorure de vinylidène, ou des copolymères renfermant du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène, et comportant à l'état copolymérisé au moins l'un des monomères choisis dans le groupe comprenant des esters de vinyle, des diacides, des



diesters de diacides et des mono-esters de diacides. Le terme "copolymères" est utilisé dans le présent mémoire pour désigner des polymères mixtes, de même que des hétéropolymères formés d'au moins deux monomères différents polymérisés ensemble (voir "Concise Chemical and Technical Dictionary", 3ème édition, H. Bennett, éditeur, Chemical Publishing Co., 1974).

Des exemples généraux de copolymères convenables comprennent des associations de chlorure de vinyle copolymérisé avec des esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle, etc. ; de chlorure de vinyle copolymérisé avec des diesters de diacides tels que le maléate de dibutyle ; de chlorure de vinyle copolymérisé avec des esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle et des diacides et des monoesters ou diesters de diacides tels que l'acide maléique, ou le maléate de dibutyle ou de monobutyle. Des exemples représentatifs comprennent un copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle contenant 97 % de chlorure de vinyle et 3 % d'acétate de vinyle ; un copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle contenant 66 % de chlorure de vinyle et 14 % d'acétate de vinyle ; un copolymère de chlorure de vinyle, d'acétate de vinyle et d'un diacide contenant 86 % de chlorure de vinyle, 13 % d'acétate de vinyle et 1 % d'acide maléique.

Des matières polymériques vinyliques convenables que l'on peut utiliser avantageusement dans la présente invention sont également décrites dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 141 870.

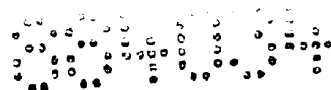
Au sens du présent mémoire et comme décrit dans un article de Akiya Kozawa et R.A. Powers paru sous le titre de "Electrochemical Reactions In Batteries" dans le Journal of Chemical Education, volume 49, pages 587 à 591, édition de septembre 1972, un dépolariseur cathodique est un corps réactionnel cathodique et, en conséquence, il s'agit d'une matière réduite électrochimiquement à la cathode. Le collecteur cathodique n'est pas une matière réductible active et se comporte comme un collecteur de courant doublé d'un conducteur électronique à la borne positive (cathode) d'une

pile. En d'autres termes, le collecteur cathodique est un site de la réaction de réduction électrochimique de la matière cathodique active et du conducteur électronique à la borne cathodique d'une pile.

5 Une matière cathodique réductible liquide active (dépolarisateur) peut ou bien être mélangée avec un corps conducteur dissous qui est une matière non réactive mais que l'on ajoute pour améliorer la conductivité de la cathode réductible active liquide, ou bien être mélangée à la fois  
10 avec un corps conducteur dissous et un co-solvant réactif ou non réactif. Un co-solvant réactif est un co-solvant qui est électrochimiquement actif et qui se comporte donc comme une cathode active tandis qu'un co-solvant non réactif n'est pas doué d'activité électrochimique et ne peut donc pas se  
15 comporter comme une cathode active. Si l'on utilise un séparateur dans la pile de l'invention, ce séparateur doit être chimiquement inerte et insoluble dans le cathode-électrolyte liquide et il doit avoir une porosité apte à permettre à l'électrolyte liquide de se diffuser dans la pile  
20 et d'entrer en contact avec son anode, en établissant ainsi une voie de transfert des ions contre l'anode et la cathode. Un séparateur avantageux à utiliser conformément à l'invention est un mat de fibres de verre non tissé ou tissé.

Toute matière solide compatible qui est  
25 essentiellement douée de conductibilité électronique peut être utilisée comme collecteur cathodique dans les piles de la présente invention. Il est désirable que la surface de contact entre le cathode-électrolyte et le collecteur soit aussi grande que possible. Il est donc préférable d'utiliser  
30 un collecteur poreux, attendu qu'il forme une interface à grande surface spécifique avec le cathode-électrolyte liquide. Le collecteur peut être métallique et il peut être présent sous toutes formes physiques, par exemple sous la forme d'une pellicule métallique, d'une toile métallique ou  
35 d'une poudre comprimée. Toutefois, de préférence, un collecteur en poudre comprimée doit être formé au moins partiellement d'une matière carbonée ou d'une autre matière à grande surface spécifique.

7



Le corps dissous peut être un sel simple ou double qui produit une solution apte à conduire les ions à l'état dissous dans le solvant. Des corps dissous appréciés sont des complexes d'acides inorganiques et organiques de Lewis et de sels inorganiques ionisables. Pour que le sel puisse être utilisé, qu'il soit simple ou complexe, les principales conditions auxquelles il doit satisfaire sont sa compatibilité avec le solvant qui est utilisé et son aptitude à donner une solution qui soit capable de conduire les ions.

5

10 Conformément au concept de Lewis ou concept électronique des acides et des bases, beaucoup de substances qui ne renferment 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).

15

Un mécanisme réactionnel qui a été suggéré en ce qui concerne la façon dont ces complexes fonctionnent dans un solvant est décrit en détail dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 542 602, qui émet l'hypothèse que le complexe ou le 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.

20

Des exemples d'acides de Lewis que l'on peut utiliser avantageusement 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 pentachlorure de phosphore, le fluorure de bore, le chlorure de bore et le bromure de bore.

25

Des sels ionisables que l'on peut utiliser en association 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.

30

35

Il est évident pour l'homme de l'art que les sels doubles formés entre un acide de Lewis et un sel inorganique ionisable peuvent être utilisés tels quels ou que les

7

composants individuels peuvent être ajoutés séparément au solvant pour former in situ le sel ou les ions résultants. Un sel double de ce genre est par exemple celui qui est formé par l'association 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 et un cathode-électrolyte liquide dans lequel est dissous un polymère vinylique, le cathode-électrolyte comprenant un corps dissous dans un solvant électrolytique réductible actif tel qu'au moins un oxy-halogénure d'un élément du Groupe V ou du Groupe VI du Tableau Périodique et/ou un halogénure liquide d'un élément du Groupe IV, V ou VI du Tableau Périodique en présence ou en l'absence d'un co-solvant. Le solvant électrolytique réductible actif assume la double fonction de se comporter comme un solvant pour le sel électrolytique et comme une cathode active (dépolariiseur) pour la pile. L'expression "cathode-électrolyte" est utilisée au sens du présent mémoire pour désigner des électrolytes contenant des solvants qui peuvent assumer cette double fonction.

L'utilisation d'un seul et même composant de la pile à la fois comme solvant électrolytique et comme cathode active (dépolariiseur) est une découverte relativement récente, parce qu'on considérait généralement, autrefois, 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 se trouve au contact à la fois de l'anode et de la cathode (dépolariiseur) de manière à former entre elles une voie ionique continue. Par conséquent, on a généralement supposé que la matière cathodique active ne devait jamais se trouver au contact direct de l'anode et il est donc apparu que les deux fonctions s'excluaient mutuellement. Toutefois, on a récemment découvert que certaines matières cathodiques actives telles que les oxy-halogénures liquides ne réagissaient pas chimiquement dans une mesure appréciable

avec une anode en métal actif à l'interface entre le métal et la matière constituant la cathode, en permettant ainsi à cette matière d'entrer en contact direct avec l'anode et de se comporter comme le support de l'électrolyte. Bien que la  
5 théorie sur laquelle se fonde l'inhibition de la réaction chimique directe ne soit pas entièrement élucidée à l'heure actuelle et qu'on ne désire se limiter à aucune théorie en ce qui concerne l'invention, il apparaît qu'une réaction chimique directe est inhibée ou bien par une activation de la  
10 réaction de grande énergie intrinsèque, soit par la formation d'une mince couche de protection à la surface de l'anode. Une couche protectrice quelconque à la surface de l'anode ne doit pas être formée en un excès suffisant pour qu'il en résulte une grande élévation de la polymérisation anodique.

15 Bien que les cathodes liquides réductibles actives telles que des oxy-halogénures inhibent la réaction directe des surfaces d'anodes en métal actif dans une proportion suffisante pour qu'elles puissent agir à la fois comme matière cathodique et comme support électrolytique pour  
20 des piles non aqueuses, elles engendrent en fait la formation d'une pellicule à la surface de l'anode en métal actif pendant l'entreposage de la pile, notamment à des températures élevées, pellicule qui est formée d'une couche assez dense de matière cristalline. Cette couche cristalline  
25 semble provoquer la passivation de l'anode qui est responsable du délai de réponse de la tension lors de la décharge initiale ainsi que de valeurs élevées de résistance interne dans la plage de 11 à 15 ohms pour une pile normale du type C.

30 On peut mesurer le degré de passivation anodique en observant le temps nécessaire pour que la tension en circuit fermé de la pile après conservation atteigne sa tension de service après que la décharge a commencé. Si cette réponse excède 20 secondes, la passivation anodique doit être  
35 considérée comme étant excessive pour la plupart des applications. On a observé, par exemple, dans des piles à l'oxy-halogénure de lithium qu'après qu'une charge a été appliquée aux bornes de la pile, la tension de la pile

7

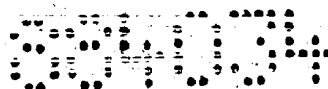
s'abaisse immédiatement au-dessous de la valeur désirée de décharge, puis s'élève à une vitesse qui dépend de la température, de l'épaisseur de la couche cristalline et de la charge électrique.

5 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 l'a observé, avec la longueur de la période d'entreposage ainsi qu'avec la température pendant  
10 l'entreposage ; par exemple, aux basses températures, on observe une croissance relativement faible de la couche cristalline comparativement à la croissance plus grande de la couche aux températures élevées d'environ 70°C. On a observé également que lorsque les oxy-halogénures tels que le  
15 chlorure de thionyle ou le chlorure de sulfuryle sont saturés de SO<sub>2</sub>, puis placés dans une pile à anode en lithium, une couche cristalline se formait rapidement à la surface du lithium en passivant ainsi ce métal.

Conformément à l'invention, on a trouvé que la  
20 passivation de l'anode pouvait être sensiblement empêchée par dissolution d'un polymère vinylique dans le cathode-électrolyte liquide.

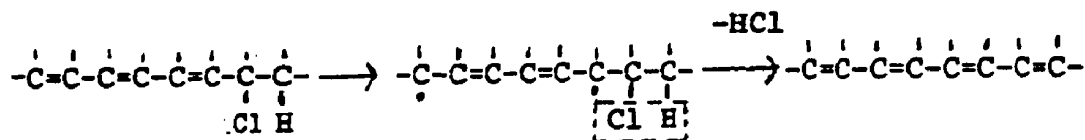
Le polymère vinylique doit rester stable dans le cathode-électrolyte liquide et il ne doit pas abaisser  
25 efficacement la capacité de la pile au cours de l'entreposage et de la décharge et, dans la plupart des cas, il élève même la capacité de la pile lors d'une décharge à grande vitesse. Bien que l'on ne désire limiter l'invention à aucune théorie, il apparaît que l'une des raisons pour lesquelles les  
30 polymères vinyliques, par exemple des polymères de chlorure de vinyle, sont stables dans la pile à cathode-électrolyte en oxy-halogénure, par exemple une pile à l'oxy-halogénure de lithium, peut être expliquée comme suit : l'un des mécanismes admis de dégradation d'un polymère de chlorure de vinyle  
35 est la déshydrochloration, c'est-à-dire le départ d'un atome de chlore et d'un atome d'hydrogène avec formation de HCl. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que l'électronégativité des atomes restants de chlore du polymère soit compensée par





l'énergie de conjugaison (c'est-à-dire la formation d'une double liaison) dans le polymère. On suppose que la dégradation ultérieure s'effectue par un mécanisme engendrant des radicaux libres d'après le schéma :

5



10 (\* indique un radical libre).

Pour la plupart des composés qui ont fait preuve d'interaction ou d'interférence avec la dégradation d'un polymère, l'explication qu'on peut donner est la formation de radicaux de type R\*, RO\*, ROO\* et de chlore atomique. Le mécanisme réactionnel par lequel SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se décompose procède vraisemblablement par formation de radicaux libres, c'est-à-dire Cl\* et SO<sub>2</sub>Cl\*, comme décrit dans un article intitulé "The Mechanism of the Thermal Decomposition of Sulfuryl Chloride" de Z.G. Szabo et T. Bérces, Zeit. für Physikalische Chemie, nouvelle série 12:168-195 (1952). Ainsi, conformément au principe de LeChatelier (équilibre chimique), la stabilité de polymères de chlorure de vinyle peut être favorisé dans un environnement tel que celui qui prédomine dans des milieux formés d'oxy-halogénures. En d'autres termes, si la concentration de l'un quelconque des produits de dégradation croît, l'équilibre réactionnel est déplacé en faveur du polymère non dégradé originel.

Des polymères que l'on peut utiliser conformément à l'invention doivent être capables de se dissoudre dans le solvant ou dans le solvant et le co-solvant du cathode-électrolyte de la pile et ne doit pas décomposer celui-ci. Bien que toutes les matières du groupe ci-dessus ne possèdent pas cette caractéristique, tout homme de l'art peut aisément choisir celles qui les possèdent, par une simple épreuve portant sur le polymère vinylique, afin de pouvoir constater s'il se dissout dans le solvant désiré de l'électrolyte liquide ou dans le solvant et le co-solvant que l'on doit utiliser. Par exemple, le polyéthylène et le

7

polypropylène ne conviendraient pas, parce qu'ils se décomposeraient dans l'oxyhalogénure liquide.

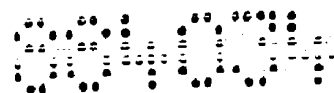
La plage efficace de concentration du polymère vinylique dans le cathode-électrolyte peut varier entre 0,25 et environ 4,0 g/litre et, de préférence entre environ 0,25 et environ 1,5 g/litre. Une concentration inférieure à environ 0,25 g/litre dans le cathode-électrolyte serait incapable d'empêcher sensiblement la passivation de l'anode en métal actif tel que le lithium dans un système formé d'un oxy-halogénure de lithium, tandis qu'une concentration supérieure à environ 4,0 g/litre n'offrirait pas davantage de protection et pourrait même réduire la capacité de décharge de la pile.

Le polymère vinylique peut être dissous directement dans le solvant du cathode-électrolyte de la pile par toute technique classique. Ainsi, un polymère vinylique tel qu'un copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle pourrait être dissous directement dans du chlorure de thionyle avant ou après l'addition du corps ionique dissous. L'avantage de l'addition directe du polymère vinylique au cathode-électrolyte recouvrant l'anode est qu'il en résulte une meilleure limitation de la quantité de polymère vinylique ajoutée à la pile. En outre, dans la production industrielle des piles, il est beaucoup plus facile d'ajouter le polymère vinylique au cathode-électrolyte que de recouvrir l'anode d'une pellicule de polymère vinylique.

Des oxy-halogénures 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.

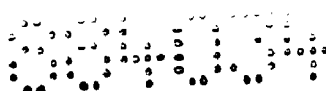
Des co-solvants organiques avantageux à utiliser dans la présente invention comprennent les classes suivantes de composés :

- borates trialkyliques : par exemple borate de triméthyle,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$  (plage liquide,  $-29,3$  à  $67^\circ\text{C}$ )
- silicates tétra-alkyliques : par exemple, silicate de tétra-méthyle  $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$  (point d'ébullition,  $121^\circ\text{C}$ )
- nitro-alcanes : par exemple, nitrométhane,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$



- (plage liquide,  $-17$  à  $100,8^{\circ}\text{C}$ )
- alkylnitriles : par exemple, acétonitrile,  $\text{CH}_3\text{CN}$   
(plage liquide,  $-45$  à  $81,6^{\circ}\text{C}$ )
  - dialkylamides : par exemple diméthylformamide,  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$   
5 (plage liquide,  $-60,48$  à  $149^{\circ}\text{C}$ )
  - lactames : par exemple, N-méthylpyrrolidone,  
 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-N-CH}_3$  (plage liquide,  $-16$  à  $202^{\circ}\text{C}$ )
  - tétra-alkylurées : par exemple, tétraméthylurée,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO-N}(\text{CH}_3)_2$  (plage liquide,  $-1,2$  à  $166^{\circ}\text{C}$ )
  - 10 - esters d'acides monocarboxyliques : par exemple, acétate  
d'éthyle (plage liquide,  $-83,6$  à  $77,06^{\circ}\text{C}$ )
  - ortho-esters : par exemple, orthoformiate de triméthyle,  
 $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$  (point d'ébullition  $103^{\circ}\text{C}$ )
  - lactones : par exemple, gamma-butyrolactone,  
15  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO}$  (plage liquide,  $-42$  à  $206^{\circ}\text{C}$ )
  - carbonates de dialkyle : par exemple, carbonate de diméthyl  
 $\text{OC}(\text{OCH}_3)_2$  (plage liquide,  $2$  à  $90^{\circ}\text{C}$ )
  - carbonates d'alkylène : par exemple, carbonate de propylène,  
 $\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{-O-CO-O}$  (plage liquide,  $-48$  à  $242^{\circ}\text{C}$ )
  - 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  $83^{\circ}\text{C}$ )
  - éthers cycliques : par exemple tétrahydrofuranne  
25 (plage liquide,  $-65$  à  $67^{\circ}\text{C}$ ) ; 1,3-dioxolanne (plage liquide  
 $-95$  à  $78^{\circ}\text{C}$ )
  - composés nitro-aromatiques ; par exemple, nitrobenzène  
(plage liquide,  $5,7$  à  $210,8^{\circ}\text{C}$ )
  - halogénures d'acides carboxyliques aromatiques : par exemp.  
30 chlorure de benzoyle (plage liquide,  $0$  à  $197^{\circ}\text{C}$ ) ; bromure de  
benzoyle (plage liquide,  $-24$  à  $218^{\circ}\text{C}$ )
  - halogénures d'acides sulfoniques aromatiques : par exemple,  
chlorure de benzènesulfonyle (plage liquide,  $14,5$  à  $251^{\circ}\text{C}$ )
  - dihalogénures d'acides phosphoniques aromatiques : par exe  
35 dichlorure de benzènephosponyle (point d'ébullition,  $258^{\circ}$
  - dihalogénures d'acides thiophosphoniques aromatiques : par  
exemple, dichlorure de benzènethiophosponyle (point d'ébul-  
lition  $124^{\circ}\text{C}$  sous pression de  $666,6$  Pa)

- 000000
- sulfones cycliques : par exemple, sulfolane,  
 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_2$  (point de fusion 22°C)  
 3-méthylsulfolane (point de fusion -1°C)
  - halogénures d'acides alkylsulfoniques : par exemple,  
 5 chlorure de méthanesulfonyle (point d'ébullition, 161°C)
  - halogénures d'acides alkylcarboxyliques : par exemple,  
 chlorure d'acétyle (plage liquide, -112 à 50,9°C) ; bromure  
 d'acétyle (plage liquide, -96 à 76°C) ; chlorure de propionyle  
 (plage liquide -94 à 80°C)
  - 10 - composés hétérocycliques saturés : par exemple, tétrahydro-  
 thiophène (plage liquide, -96 à 121°C) ;  
 3-méthyl-2-oxazolidone (point de fusion, 15,9°C)
  - halogénures d'acides dialkylsulfamiques : par exemple, chlorure  
 de diméthylsulfamyle (point d'ébullition, 80°C, 2,13 kPa)
  - 15 - halogénosulfonates d'alkyle : par exemple, chlorosulfonate  
 d'éthyle (point d'ébullition, 151°C)
  - halogénures d'acides carboxyliques hétérocycliques insaturés :  
 par exemple chlorure de 2-furoyle (plage liquide, -2 à 173°C)
  - composés hétérocycliques insaturés pentagonaux : par exemple,  
 20 3,5-diméthylisoxazole (point d'ébullition, 140°C)  
 1-méthylpyrrole (point d'ébullition, 114°C)  
 2,4-diméthylthiazole (point d'ébullition, 144°C)  
 furanne (plage liquide, -85,65 à 31,36°C)
  - esters et/ou halogénures de diacides carboxyliques : par  
 25 exemple, chlorure d'éthyloxalyle (point d'ébullition, 135°C)
  - halogénures d'acides alkylsulfoniques et halogénures  
 d'acides carboxyliques mixtes : par exemple, chlorure  
 de chlorosulfonylacétyle (point d'ébullition, 98°C sous pressio  
 de 1,33 kPa)
  - 30 - sulfoxydes dialkyls : par exemple, diméthylsulfoxyde  
 (plage liquide, 18,4 à 189°C)
  - sulfates de dialkyle : par exemple, sulfate de diméthyle  
 (plage liquide, -31,75 à 188,5°C)
  - sulfites de dialkyle : par exemple, sulfite de diméthyle  
 35 (point d'ébullition, 126°C)
  - sulfites d'alkylène : par exemple sulfite d'éthylèneglycol  
 (plage liquide, -11 à 173°C)
  - 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 préfère sont le nitrobenzène, le tétrahydrofuranne, le 1,3-dioxolanne, la 3-méthyl-2-oxazolidone, le carbonate de propylène, la gammabutyrolactone, le sulfolane, 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-oxazolidone, le chlorure de benzoyle, le sulfite de diméthyle et le sulfite d'éthylèneglycol parce qu'ils sont plus inertes du point de vue chimique envers les composants des piles et parce qu'ils ont de grandes plages à l'état liquide, et notamment parce qu'ils permettent une utilisation très efficace des matières cathodiques.

Il entre également dans le cadre de l'invention d'utiliser des solvants inorganiques tels que des halogénures inorganiques liquides d'éléments des groupes IV, V et VI du Tableau Périodique, par exemple tétrafluorure de sélénium ( $\text{SeF}_4$ ), monobromure de sélénium ( $\text{Se}_2\text{Br}_2$ ), chlorure de thiophosphoryle ( $\text{PSCl}_3$ ), bromure de thiophosphoryle ( $\text{PSBr}_3$ ), pentafluorure de vanadium ( $\text{VF}_5$ ), tétrachlorure de plomb ( $\text{PbCl}_4$ ), tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ), décafluorure de soufre ( $\text{S}_2\text{F}_{10}$ ), trichlorure-bromure d'étain ( $\text{SnBrCl}_3$ ), dibromure-dichlorure d'étain ( $\text{SnBr}_2\text{Cl}_2$ ), tribromure-chlorure d'étain ( $\text{SnBr}_3\text{Cl}$ ), monochlorure de soufre ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) et dichlorure de soufre ( $\text{SCl}_2$ ). Ces halogénures, outre le fait qu'ils se comportent comme un solvant pour l'électrolyte dans des piles non aqueuses, peuvent aussi jouer le rôle d'une cathode réductible active, en apportant ainsi leur contribution à la matière réductible active totale contenue dans ces piles.

Des matières anodiques utiles sont généralement 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 les uns avec les autres et avec d'autres métaux. Le terme "alliage" utilisé dans le présent mémoire désigne des mélanges, des solutions solides telles que lithium-magnésium et des composés

intermétalliques tels que le mono-aluminure de lithium. Les matières anodiques que l'on apprécie sont les métaux alcalins tels que lithium, sodium et potassium et les métaux alcalino-terreux tels que le calcium.

5 Dans la forme de réalisation que l'on préfère, 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 particulier en présence des autres composants de la pile et les températures  
10 de travail auxquelles la pile doit fonctionner. Ainsi, on doit choisir un oxy-halogénure qui soit stable en présence des autres composants de la pile.

En outre, si l'on désire rendre la solution d'électrolyte plus visqueuse ou la transformer en un gel, on  
15 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 :

20

#### EXEMPLE 1

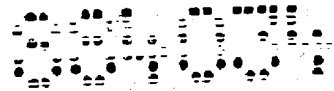
On prépare plusieurs piles de 12,06 mm de diamètre en utilisant une anode en lithium, un collecteur cathodique en carbone, un séparateur en fibres de verre non tissées et un cathode-électrolyte formé de  $\text{LiAlCl}_4$  1,5 M dans  
25  $\text{SOCl}_2$  avec du sulfure de lithium et 3 % en volume de  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . En outre, on dissout un copolymère acétate de vinyle/chlorure de vinyle contenant 97 % en poids de chlorure de vinyle et 3 % en poids d'acétate de vinyle (produit "VYNW" de la firme Union Carbide Corporation) ou un copolymère d'acétate de  
30 vinyle et de chlorure de vinyle contenant 86 % en poids de chlorure de vinyle et 14 % en poids d'acétate de vinyle (produit "VYHH" de la firme Union Carbide Corporation) dans le cathode-électrolyte de certaines des piles, à la concentration indiquée sur le tableau I. Après entreposage  
35 pendant environ 5 jours à la température ambiante, on soumet les piles à des essais en vue de déterminer la tension en circuit ouvert (TCO) ; la résistance interne (en ohms) ; la tension initiale par décharge aux bornes d'une résistance de

75 ohms après 1 seconde ; le courant de court-circuit (CCC) ; la capacité de décharge en ampères-heures (Ah) aux bornes d'une résistance de 75 ohms ; et la capacité de décharge en ampères-heures aux bornes d'une résistance de 250 ohms. Les résultats ainsi obtenus sont reproduits sur le tableau I. Comme le montre ces résultats, les piles renfermant le polymère vinylique dans le cathode-électrolyte ont de plus hautes tensions initiales après une seconde, de plus grands courants de court-circuit et une plus faible résistance interne.

TABIEAU I

|                                         | Pas d'additif pile n°1 | 0,25 pile n°2 | "VYNW" dans le cathode-électrolyte (g/l)<br>0,5 pile n°3 | 1,0 pile n°4 | 2,1 pile n°5 | 4,2 pile n°6 | 8,4 pile n°7 | "VYHN" dans le cathode-électrolyte, 0,5 g/l, pile n°8 |
|-----------------------------------------|------------------------|---------------|----------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------------------------------------|
| TCO (volts)                             | 3,70                   | 3,69          | 3,69                                                     | 3,69         | 3,69         | 3,69         | 3,69         | 3,70                                                  |
| Résistance interne (ohms)               | 8,3                    | 7,5           | 6,9                                                      | 7,6          | 6,4          | 6,0          | 5,7          | 8,1                                                   |
| Tension après 1 seconde-75 ohms (volts) | 2,8                    | 2,9           | 2,9                                                      | 3,2          | 3,1          | 3,1          | 3,2          | 3,0                                                   |
| CCC (ampères)                           | 0,6                    | 2,1           | 2,8                                                      | 2,1          | 2,0          | 1,7          | 2,7          | 1,4                                                   |
| Ampères-heures 75 ohms                  | 0,85                   | 0,80          | 0,82                                                     | 0,85         | 0,78         | 0,80         | 0,60         | 0,82                                                  |
| Ampères-heures 250 ohms                 | ---                    | ---           | ---                                                      | 1,36         | 1,32         | 1,26         | 1,22         | ---                                                   |

✓

EXEMPLE 2

On prépare plusieurs piles de 19,05 mm de diamètre comme dans l'exemple 1, à la différence que, dans toutes les piles, une quantité de 0,5 g/litre de "VYNW" est dissoute dans le cathode-électrolyte. La tension moyenne en circuit ouvert des piles est égale à 3,69 volts ; la résistance interne moyenne est de 10,0 ohms ; la tension moyenne après 1 seconde par décharge aux bornes d'une résistance de 75 ohms est égale à 2,83 volts ; la tension moyenne après 5 secondes de décharge aux bornes d'une résistance de 75 ohms est de 3,19 volts ; et le courant de court-circuit est égal à 1,2 ampère.

Dans chaque lot expérimental, trois, quatre ou cinq piles sont déchargées en continu aux bornes d'une résistance de 75 ohms ou d'une résistance de 250 ohms ou elles sont déchargées par intermittence pendant 4 heures par jour aux bornes d'une résistance de 75 ohms ou de 250 ohms. La tension moyenne, le nombre moyen d'ampères-heures (Ah) à une tension de coupure de 2,7 volts et la densité moyenne d'énergie en watts-heures/cm<sup>3</sup> à une tension de coupure de 2,7 volts sont indiqués sur le tableau II.

7

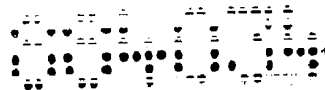


TABLEAU II

|    |                                                                                                                    | Valeurs moyennes   |                    |                                             |      |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------------|------|
|    | Heures                                                                                                             | Tension<br>(volts) | Ampères-<br>heures | Densité<br>d'énergie,<br>Wh/cm <sup>3</sup> |      |
| 5  |                                                                                                                    |                    |                    |                                             |      |
| 10 | Trois piles -<br>décharge continue<br>aux bornes d'une<br>résistance de<br>75 ohms                                 | 17,4               | 3,25               | 0,76                                        | 0,52 |
| 15 | Trois piles-<br>décharge intermit-<br>tente aux bornes<br>d'une résistance<br>de 75 ohms pendant<br>4 heures/jour  | 18,5               | 3,25               | 0,80                                        | 0,55 |
| 20 | Quatre piles -<br>décharge continue<br>aux bornes d'une<br>résistance de<br>250 ohms                               | 89,2               | 3,40               | 1,21                                        | 0,97 |
| 25 | Cinq piles -<br>décharge intermit-<br>tente aux bornes<br>d'une résistance<br>de 250 ohms pendant<br>4 heures/jour | 101,4              | 3,40               | 1,38                                        | 0,98 |
| 30 |                                                                                                                    |                    |                    |                                             |      |

EXEMPLE 3

35 Quatre lots expérimentaux de cinq piles chacun  
sont préparés comme dans l'exemple 2. Après entreposage  
pendant un mois à 71°C, les vingt piles donnent une tension  
moyenne en circuit ouvert de 3,72 volts ; une résistance  
interne moyenne de 12,8 ohms ; une tension moyenne après  
1 seconde de décharge aux bornes d'une résistance de 75 ohms  
40 de 2,5 volts et un courant de court-circuit inférieur à  
0,1 ampère.

Chaque lot d'essai de cinq piles a été éprouvé  
comme indiqué sur le tableau III ; la tension moyenne, le  
nombre moyen d'ampères-heures jusqu'à une tension de coupure  
45 de 2,7 volts et la densité moyenne d'énergie en watts-  
heures/cm<sup>3</sup> jusqu'à une tension de coupure de 2,7 volts sont  
reproduits sur le tableau III.

TABLEAU III

| 5  | Conditions<br>d'essai                                                                                                   | Heures | Valeurs moyennes   |                    |                                             |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------|--------------------|---------------------------------------------|
|    |                                                                                                                         |        | Tension<br>(volts) | Ampères-<br>heures | Densité<br>d'énergie,<br>Wh/cm <sup>3</sup> |
| 10 | Lot d'essai n° 1,<br>décharge continue<br>aux bornes d'une<br>résistance de<br>75 ohms                                  | 14,9   | 3,19               | 0,63               | 0,42                                        |
| 15 | Lot d'essai n° 2,<br>décharge intermit-<br>tente aux bornes<br>d'une résistance<br>de 75 ohms 1/2 h/<br>jour            | 15,1   | 3,19               | 0,64               | 0,43                                        |
| 20 | Lot d'essai n° 3,<br>décharge continue<br>aux bornes d'une<br>résistance de<br>250 ohms                                 | 76,6   | 3,30               | 1,01               | 0,70                                        |
| 25 | Lot d'essai n° 4,<br>décharge intermit-<br>tente aux bornes<br>d'une résistance<br>de 250 ohms pendant<br>4 heures/jour | 80,0   | 3,40               | 1,09               | 0,77                                        |
| 30 |                                                                                                                         |        |                    |                    |                                             |

EXEMPLE 4

35 On prépare plusieurs piles comme dans  
l'exemple 2. Après entreposage à 20°C pendant six mois, les  
piles ont une tension moyenne en circuit ouvert de  
3,71 volts ; une résistance interne moyenne de 12,5 ohms, une  
tension moyenne après 1 seconde de décharge aux bornes d'une  
40 résistance de 75 ohms de 1,9 volt et un courant de court-  
circuit inférieur à 0,1 ampère.

Il va de soi que la présente invention n'a été  
décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et  
que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans  
45 sortir de son cadre.

# REVENDICATIONS

1. - Pile non aqueuse, caractérisée en ce qu'elle comprend une anode en métal actif ; un collecteur cathodique ; une solution de cathode-électrolyte conduisant les ions, comprenant un corps dissous dans une cathode liquide active, et un polymère vinylique dissous dans le cathode-électrolyte.

2. - Pile non aqueuse suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère vinylique est choisi entre des homopolymères de chlorure de vinyle ou de chlorure de vinylidène et des copolymères contenant du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène renfermant au moins à l'état copolymérisé un monomère choisi entre des esters vinyliques, des diacides, des diesters de diacides et des monoesters de diacides.

3. - Pile non aqueuse suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère vinylique est choisi entre des copolymères de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle, des copolymères de chlorure de vinyle, d'acétate de vinyle et d'un diacide et des homopolymères de chlorure de vinyle.

4. - Pile non aqueuse suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la concentration en polymère vinylique dans le cathode-électrolyte se situe dans la plage d'environ 0,25 à 4,0 g et, de préférence d'environ 0,5 à 1,5 g par litre d'électrolyte.

5. - Pile non aqueuse suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le cathode-électrolyte contient une matière choisie entre le sulfure de lithium, le monochlorure de soufre et leurs mélanges.

6. - Pile non aqueuse suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le cathode-électrolyte renferme au moins un oxy-halogénure 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, de préférence le chlorure de thionyle et le chlorure de sulfuryle.

7. - Pile non aqueuse suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'anode est choisie entre le lithium, le sodium, le calcium, le potassium et l'aluminium.
- 5 8. - Pile non aqueuse suivant la revendication 6, caractérisée en ce que le cathode-électrolyte renferme un co-solvant inorganique ou un co-solvant organique.
- 10 9. - Pile non aqueuse suivant la revendication 5, caractérisée en ce que l'anode est en lithium et l'oxyhalogénure liquide est le chlorure de thionyle ou le chlorure de sulfuryle.
- 15 10. - Pile non aqueuse suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le corps dissous est un sel complexe d'acide de Lewis et d'un sel ionisable inorganique.

Bruxelles, le 26 juin 1980

P.Pon.de UNION CARBIDE CORPORATION  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

