

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 83 07895

⑤④ Pile à électrolyte organique et anode pour cette pile.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). H 01 M 4/38, 6/16.

②② Date de dépôt..... 11 mai 1983.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *US, 13 mai 1982, n° 377.821.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 46 du 18-11-1983.

⑦① Déposant : RAYOVAC CORPORATION. — US.

⑦② Invention de : Niles Aaron Fleischer et Dennis Paul Johnson.

⑦③ Titulaire :

⑦④ Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin, Schrimpf, Warcoin et Ahner,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne des piles au lithium à électrolyte organique, c'est-à-dire des cellules galvaniques ayant une anode de lithium et un électrolyte organique, et plus particulièrement de telles cellules dans lesquelles l'anode se polarise plus que la cathode durant une décharge par impulsions.

Les piles au lithium à électrolyte organique utilisent un électrolyte qui peut être par exemple du carbonate de propylène, du dioxolane, du tétrahydrofurane ou du diméthoxyéthane. L'électrolyte organique contient un sel de lithium dissous, qui peut être par exemple du perchlorate de lithium, de l'hexafluorophosphate de lithium, du tétrafluoroborate de lithium, du tétrachlorure de lithium et d'aluminium ou du thiocyanate de lithium. La concentration du sel de lithium dans l'électrolyte est comprise en général entre des molarités de 1 et 3. La cathode utilisée peut être par exemple une matière telle que du sulfure de fer (FeS) et un séparateur est de manière classique interposé entre l'anode et la cathode.

L'utilisation de lithium comme anode dans des piles à électrolyte organique donne naissance à des problèmes qui sont en relation avec la réactivité du lithium, la formation de pellicules de composés du lithium sur la surface de l'anode de lithium durant l'utilisation et la petite aire superficielle des feuilles de lithium. Ces particularités conduisent à des effets électrochimiques défavorables tels que de plus petites vitesses de décharge et une tension insuffisante lors de la décharge par impulsions.

Il a été proposé dans les brevets des E.U.A. N° 4 002 492 et 4 056 885 d'utiliser des alliages lithium-aluminium comme anodes dans des cellules à électrolyte organique. Ainsi, le brevet des E.U.A. N° 4 002 492 décrit l'utilisation d'un alliage lithium-aluminium contenant,

en atomes, d'environ 63 % à environ 92 % de lithium.

Le brevet des E.U.A. N° 4 056 885 décrit la production d'un alliage lithium-aluminium sur les surfaces d'une électrode de lithium en stratifiant une feuille d'aluminium sur l'anode de lithium et en exposant la feuille perforée à l'action de l'électrolyte contenant un sel de lithium. Il est dit que la formation d'un alliage du lithium et de l'aluminium commence en des laps de temps allant jusqu'à environ 24 heures.

La présente invention est basée sur la découverte que le comportement électrochimique de cellules au lithium à électrolyte organique est encore amélioré si une couche d'alliage lithium-aluminium-magnésium est présente sur la surface de l'anode faisant face au séparateur.

Avantageusement, l'anode est formée d'un corps de lithium ayant une couche de placage d'alliage aluminium-magnésium stratifiée sur la face de l'anode adjacente au séparateur. Lors du contact avec l'électrolyte, une réaction se produit avec formation d'une couche d'alliage lithium-aluminium-magnésium sur la surface de l'anode et décharge d'ions de lithium.

Des quantités de magnésium aussi petites que de 1 % en poids ou même moins, dans la couche initiale de placage d'alliage aluminium-magnésium, sont efficaces, mais de préférence la couche de placage initiale contient de 2 à 3 % en poids de magnésium, le complément étant essentiellement de l'aluminium. La proportion de magnésium ne doit pas dépasser 10 %, car des quantités excessives peuvent limiter la capacité de la cellule. L'épaisseur initiale du placage de Al-Mg peut être comprise entre 1 et 7 % de l'épaisseur totale du stratifié ; l'utilisation de couches de placage assez épaisses semble donner un meilleur comportement de la cellule dans des essais d'impulsions à de basses températures, par exemple à -10°C , que celle de couches plus minces.

La composition d'ensemble d'une anode formée à partir d'un stratifié Li/Al-Mg dans lequel une proportion de 1-7 % de l'épaisseur est constituée d'un alliage Al-Mg contenant 2-3 % de Mg est de 75,3 à 95 % de Li, de 5 à 24,1 % de Al et de 0,1 à 0,6 % de Mg.

Des cellules ayant des anodes de lithium stratifiées selon l'invention donnent une tension en circuit fermé (CCV) durant des impulsions qui est supérieure à celle obtenue à partir de cellules identiques dans lesquelles l'anode de lithium est couverte d'une feuille d'aluminium sensiblement pur. De plus, les anodes de lithium réalisées selon l'invention ont aussi une plus grande capacité de vitesse que des anodes de lithium seulement ou des anodes à feuille ayant une composition d'ensemble homogène identique à celle de la matière stratifiée selon l'invention.

Pour produire des cellules selon l'invention, une feuille de lithium ayant une surface propre et sèche peut être stratifiée avec la feuille d'aluminium-magnésium ayant de préférence une teneur en magnésium d'environ 2 % à environ 3 % et ayant une finition commerciale. Le stratifié complet est ensuite coupé, placé dans le couvercle de la cellule et y est soudé. Le stratifié est orienté de manière que la feuille aluminium-magnésium soit située du côté de l'anode qui fait face au séparateur. La formation d'un alliage du stratifié de surface avec le lithium se produit sous la compression normale des parties internes de la cellule. Comme on l'a indiqué ci-dessus, l'électrolyte, qui peut être du carbonate de propylène-diméthoxy éthane, contient un sel de lithium qui peut être du perchlorate de lithium.

La couche d'aluminium-magnésium peut être perforée, par exemple par des trous d'environ 0,5 mm de diamètre à une densité de trous de 70 à 120 trous par centimètre carré, ou peut être non-perforée. La formation d'une couche superficielle d'alliage entre le lithium situé

au-dessous et le placage d'alliage semble se produire légèrement plus rapidement quand la feuille est perforée. Lors de l'exposition du stratifié à l'électrolyte de la pile, la formation d'alliage se produit par diffusion à l'intérieur de la matière de l'anode composite. Il semble probable qu'avec le transport d'ions de lithium à travers la surface durant la décharge de la pile la matière de l'anode finale qui reste après décharge complète de la pile sera principalement de l'alliage. Durant la formation de la couche d'alliage, la surface de l'anode devient rugueuse ou ridée, ressemblant beaucoup à la surface d'une coquille de noix. Cet effet d'augmentation de rugosité ou de formation de rides augmente l'aire superficielle de l'anode et peut être un facteur contribuant aux meilleures caractéristiques de décharge obtenues. La présence d'une quantité efficace de magnésium dans l'alliage aluminium-magnésium contribue à l'effet d'augmentation de rugosité ou de formation de rides.

On va maintenant donner quelques exemples.

Exemple 1

Des éléments de pile au lithium/sulfure de fer ont été produits, certains avec anodes au lithium selon l'invention et d'autres avec des anodes en dehors du cadre général de l'invention. L'électrolyte utilisé était du carbonate de propylène-diméthoxyéthane contenant du perchlorate de lithium à une concentration molaire d'environ 1,2. Les piles avaient une capacité d'environ 40 milliampères-heures. La tension en circuit fermé (CCV) pour une impulsion moyenne a été déterminée en utilisant une impulsion à travers 200 ohms et mesurée après 5 secondes. Des CCV moyennes ont été mesurées à la température ambiante et à -10°C avec 0 %, 40 % et 80 % de taux de décharge (DOD) en utilisant des lots de 3 piles pour chaque essai, avec les résultats indiqués dans le Tableau I suivant. Le Tableau I indique aussi l'épaisseur (en mm x 10⁻¹) de

TABLEAU I
Impulsion moyenne d'éclairage arrière CCV (V)

Lot	Epaisseur d'anode $\text{mm} \times 10^{-1}$		Composition de l'anode (% en poids)	Température ambiante			-10°C		
	Li	Placage		0% DOD	40% DOD	80% DOD	0% DOD	40% DOD	80% DOD
333*	8,38	0,51	77 Li, 22,4 Al, 0,6 Mg	1,078	1,166	0,917	---	---	---
331	7,62	0,08	95,2 Li, 4,8 Al	0,802	1,083	0,645	---	---	---
354*	7,62	0,51	75,3 Li, 24,1 Al, 0,6 Mg	1,059	1,159	1,009	0,703	0,793	0,560
355*	7,62	0,23	87,1 Li, 12,6 Al, 0,3 Mg	1,056	1,162	1,042	0,653	0,780	0,487
356*	7,62	0,36	81,3 Li, 18,2 Al, 0,4 Mg	1,033	1,143	1,004	0,653	0,787	0,510
357*	7,62	0,51	75,3 Li, 24,7 Al	0,943	1,105	1,075	0,520	0,720	0,527
359	7,62	0,51	75,3 Li, 24,1 Al, 0,6 Mg	1,029	1,163	1,100	0,663	0,747	0,607
226	7,72	0,25	83,6 Li, 16,4 Al	0,932	---	---	---	---	---
398	7,62	0,23	87,1 Li, 12,6 Al, 0,3 Mg	1,115	1,213	0,992	---	---	---
399	7,62	0,51	75,3 Li, 24,1 Al, 0,6 Mg	1,095	1,201	0,953	---	---	---
400*	7,62	0,51	75,3 Li, 24,1 Al, 0,6 Mg	1,176	1,209	0,882	---	---	---
402	7,62	---	100 Li	0,861	1,132	0,827	---	---	---
397*	7,62	0,51	75,3 Li, 24,7 Al	---	---	---	---	---	---

* feuille d'alliage perforée

lithium et d'aluminium ou d'alliage d'aluminium utilisée pour chaque anode. Les compositions des anodes ont été calculées par rapport au total de la matière de placage et du support de lithium. La feuille d'alliage d'aluminium utilisée était de l'alliage 5052, une matière du commerce contenant environ 2 % de magnésium.

L'impulsion à travers 200 ohms est l'essai pour impulsion "d'éclairage arrière" dans de nombreuses montres à affichage numérique. Les piles étaient épuisées sur une charge de 12 500 ohms. Les résultats d'essais similaires d'impulsions à travers 200 ohms à 7,8 m/s à -10°C sont présentés dans le Tableau II.

Un examen des résultats des Tableaux I et II montre que l'anode de lithium allié en surface selon l'invention est supérieure au lithium non allié et a une impulsion d'éclairage arrière supérieure de 100 à 150 mV à celle d'une anode de lithium revêtue d'aluminium. Des améliorations similaires sont obtenues sur une impulsion analogue.

TABEAU II

Temp, °C	CCV analogue moyenne			
	Lot	0 % DOD	40 % DOD	80 % DOD
-10	402	1,371	1,273	1,206
-10	400	1,410	1,345	1,306
-10	399	1,481	1,435	1,351
-10	398	1,480	1,454	0,354

Exemple 2

Dans cet exemple, la capacité de piles produites selon l'invention a été comparée à celle de piles ayant une anode de lithium pur et une anode de lithium ayant un revêtement superficiel d'aluminium. Les résultats sont donnés dans le Tableau III sous la forme de la capacité moyenne en milliampères-heures à une tension au point final de 1,2 volt (1,2 EPV) avec consommation continue à travers 25 000 ohms, en utilisant des lots de 6 piles.

TABLEAU III

Lot	Capacité initiale mAh	Piles vieilles à 60°C (60 jours)
402	36,3	31,2
5 400	41,2	36,0
399	40,5	37,0
398	42,5	38,0
333	42,8	41,5*
397	41,2	41,0

10 * stockage pendant 20 jours

Exemple 3

Dans cet exemple, des piles ayant des anodes à alliage en surface ont été comparées en ce qui concerne le comportement à la température ambiante (par l'essai décrit dans l'exemple 1) et la capacité à des piles ayant des anodes en feuilles formées d'un alliage de lithium d'ensemble ayant la même composition d'ensemble homogène, avec les résultats indiqués dans les Tableaux IV et V suivants.

TABLEAU IV

20 CCV moyenne des impulsions

Lot	Description	0% DOD	40% DOD	80% DOD
360	Alliage Li-Al d'ensemble	0,705	0,962	0,734
357	Alliage Li-Al formé en surface	0,943	1,105	1,075

25

TABLEAU V

Capacité moyenne en mAh à 1,2 EPV sur 25 000 ohms
(Lots de 6 piles XR926)

Lot	Description	mAh
360	Alliage Li-Al d'ensemble	34,7
30 357	Alliage Li-Al formé en surface	39,7

L'avantage net d'un alliage formé en surface est considéré comme étant un effet général pouvant se transmettre à des alliages d'une composition quelconque, par exemple Li-Al-Mg

Exemple 4

On a analysé des échantillons de l'alliage de surface formé sur des anodes de lithium ayant initialement une couche de placage aluminium-magnésium exposée dans des piles contenant un électrolyte carbonate de propylène-diméthoxyéthane avec une quantité molaire de carbonate de lithium de 1,2 pendant divers laps de temps. On a prélevé les échantillons en raclant les surfaces ridées des anodes. Les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU VI

Composition normalisée d'alliages de surface Li-Al/Mg

<u>Age</u>	<u>% en poids Al</u>	<u>% en poids Mg</u>	<u>% en poids Li</u>
<u>Couche de placage, 6% de l'épaisseur totale de l'anode</u>			
6 jours	71,9	1,9	26,1
8 semaines	49,2	1,4	49,5
(Ensemble calculé:	24,1	0,6	75,3)
<u>Couche de placage, 3% de l'épaisseur totale de l'anode</u>			
6 jours	64,5	1,7	33,8
8 semaines	53,5	1,2	45,3
(Ensemble calculé:	12,6	0,3	87,1)

Les résultats montrent la pénétration lente de l'alliage formé en surface dans le support de Li.

Bien que l'invention ait été illustrée à propos de piles ayant un électrolyte carbonate de propylène-diméthoxyéthane contenant du perchlorate de lithium comme substance dissoute, il y a lieu de comprendre que l'invention est applicable avec d'autres systèmes d'électrolytes et d'autres substances dissoutes connus dans la technique comme étant compatibles avec les matières d'anode réactives comme le lithium. Par exemple, des électrolytes organiques connus à base de 3-méthyl-2-oxazolidone peuvent être utilisés.

REVENDEICATIONS

1. Une cellule galvanique ayant une anode de lithium, une cathode, un électrolyte organique contenant un sel de lithium dissous et un séparateur d'électrodes, caractérisée en ce que l'anode a une couche d'alliage lithium-aluminium-magnésium sur sa surface faisant face au séparateur.

2. Une cellule galvanique selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition d'ensemble de l'anode comprend de 75,3 à 95 % de Li, de 5 à 24,1 % de Al et de 0,1 à 0,6 % de Mg, en poids.

3. Un procédé de production d'une cellule galvanique comprenant une anode de lithium, une cathode, un électrolyte organique contenant un sel de lithium dissous et un séparateur d'électrodes, caractérisé en ce que l'anode est formée à partir d'un corps de lithium ayant une couche de placage d'alliage aluminium-magnésium stratifiée sur la face de l'anode adjacente au séparateur.

4. Un procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la couche d'alliage aluminium-magnésium contient de 2 à 3 % de magnésium, en poids, le complément étant essentiellement de l'aluminium, et constitue de 1 à 7 % de l'épaisseur de l'anode composite.

5. Un procédé selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que la couche de placage est perforée.