



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 896.884

Classif. Internat. :

H01M

Mis en lecture le :

16 -09- 1983

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

Vu le procès-verbal dressé le 30 mai 1983 à 15 h. 25
au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à la Sté dite : DURACELL INTERNATIONAL INC.*
South Broadway & Sunnyside Lane, Tarrytown , New York
10591 (Etats-Unis d'Amérique)

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Piles électrochimiques non aqueuses,

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.*

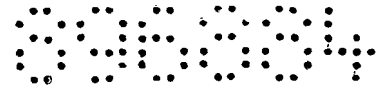
Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 15 juin 1983

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général


R. RAUX



MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

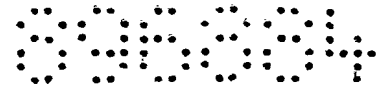
BREVET D'INVENTION

formée par

Duracell International Inc.

pour :

"Piles électrochimiques non aqueuses"

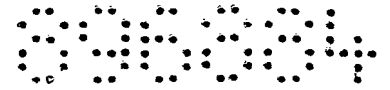


"Piles électrochimiques non aqueuses"

La présente invention est relative à des piles non aqueuses, primaires et secondaires, à dépolari-
sant fluide de cathode, en particulier à des piles contenant
des dépolari-
sants fluides de cathode à base de dioxyde
5 de soufre (SO_2).

Les piles à dépolari-
sant fluide de cathode
contiennent généralement une cathode carbonée inerte
ou des métaux poreux sur lesquels les dépolari-
sants fluide de cathode sont réduits durant la décharge de la
10 pile. Les métaux poreux sont toutefois quelque peu
insatisfaisants, en particulier en régimes élevés, du
fait de leur porosité relativement faible lorsqu'on les
compare aux matières carbonées, comme le noir d'acéty-
lène, et, en conséquence, ils sont moins appréciés.
15 Les matières carbonées, tout en étant satisfaisantes
pour des applications en piles primaires, souffrent
toutefois d'une dégradation dans les piles secondaires,
où elles sont soumises de façon répétée à dilatation et
contraction, respectivement durant les cycles de déchar-
20 ge et de charge des piles.

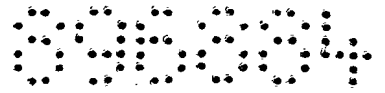
Un but de la présente invention est de prévoir
une pile à dépolari-
sant fluide de cathode, comportant
une cathode catalytique qui est à la fois très poreuse
et résistante aux dégradations physiques.



Un autre but de la présente invention est de prévoir une pile contenant du SO_2 , rechargeable de façon efficace, comportant une telle cathode catalytique.

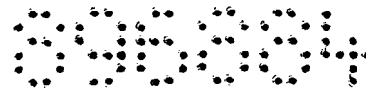
Ces buts et d'autres encore, ainsi que les
5 caractéristiques et les avantages de la présente invention, apparaîtront mieux de la description suivante.

D'une manière générale, la présente invention concerne une pile non aqueuse, à dépolarisant fluide de cathode, comportant une cathode catalytique constituée
10 par un ou plusieurs halogénures de métaux, tels que CuCl_2 , CoCl_2 , FeCl_3 et SbF_5 , intercalés de graphite. Bien que l'on ait considéré, d'une façon générale, le graphite comme étant une matière ne convenant pas pour une utilisation à titre de cathode dans des piles à
15 dépolarisant fluide, en raison de sa structure lamellaire serrée, on a constaté que les halogénures de métaux, intercalés de graphite, suivant la présente invention constituent d'excellentes cathodes poreuses pour la réduction du dépolarisant fluide de cathode dans des appli-
20 cations en piles primaires. De plus, on a constaté que des cathodes formées des halogénures de métaux, intercalés de graphite, suivant la présente invention présentent un degré élevé d'élasticité, même sous des dilata-
25 tions et des contractions répétées durant les cycles d'utilisation dans des piles secondaires. De ce fait, l'intégrité physique des cathodes en halogénures de métaux, intercalés de graphite, n'est pas fortement influencée comparativement à des cathodes carbonées de la technique antérieure, que l'on utilise d'une façon
30 générale dans des piles rechargeables à dépolarisant fluide de cathode.



Certains des halogénures de métaux intercalés de graphite, utilisés dans les piles de la présente invention, sont par exemple disponibles sur le marché sous la marque Graphimet (Alfa Division de la société
5 Ventron Corp., Danvers, Mass.) et comportent généralement de 10 à 50 % d'halogénure de métal en poids. Contrairement à de simples mélanges, les halogénures de métaux intercalés de graphite sont formés par réaction
10 entre le graphite et l'halogénure de métal, de sorte que la structure lamellaire du graphite est ouverte pour y permettre une diffusion sélective de molécules d'une géométrie spatiale appropriée. Antérieurement, on a utilisé de tels halogénures de métaux intercalés de graphite à titre de matière active effective de cathode
15 dans des piles (voir le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.041.220 délivré à Michel B. Armand). Toutefois, en raison de la quantité très limitée d'halogénure de métal réductible (50 % ou moins), avec des matières de ce genre, la capacité de ces piles était très faible.
20 Par contre, la cathode en halogénure de métal intercalé de graphite dans une pile suivant la présente invention est pratiquement inactive et sert de site catalytique pour la réduction du dépolarisant fluide de cathode à densité d'énergie élevée.

25 Les dépolarisants fluides de cathode utilisés dans les piles de la présente invention comprennent du dioxyde de soufre (SO_2) qui est utilisable à la fois dans les piles primaires et dans les piles secondaires. Dans des piles secondaires ou rechargeables, le dioxyde
30 de soufre est le seul solvant d'électrolyte car l'inclusion supplémentaire de co-solvants organiques, comme




on en utilise dans les piles primaires, réduit les rendements d'utilisation avec formation de produits de réaction généralement irréversibles. De ce fait, dans les piles rechargeables contenant du SO_2 totalement inorganique, on ne peut utiliser de façon efficace que des électrolytes du type des halogénures de gallium, comme le LiGaCl_4 , ou du type des sels clovoborates, comme le $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, en raison de leur solubilité dans le SO_2 seul, avec une capacité concomitante de transport de courant.

D'autres dépolarisants fluides de cathode sont le chlorure de thionyle, que l'on préfère dans des applications en piles primaires, en raison de sa densité énergétique élevée et de sa faible pression de vapeur.

D'autres dépolarisants fluides de cathode, utilisables d'une façon générale dans des applications en piles primaires, sont les oxyhalogénures fluides, les oxydes non métalliques et les halogénures non métalliques, ainsi que leurs mélanges, par exemple l'oxychlorure de phosphore (POCl_3), l'oxychlorure de sélénium (SeOCl_2), le trioxyde de soufre (SO_3), l'oxytrichlorure de vanadium (VOCl_3), le chlorure de chromyle (CrO_2Cl_2), l'oxychlorure sulfurique (SO_2Cl_2), le chlorure de nitryle (NOCl_2), le dioxyde d'azote (NO_2), le monochlorure de soufre (S_2Cl_2) et le monobromure de soufre (S_2Br_2). Chacun des produits ci-dessus peut s'utiliser en même temps que du chlorure de thionyle (SOCl_2) ou du dioxyde de soufre (SO_2) à titre de solvant d'électrolyte/dépolarisant fluide, ou bien on peut les utiliser séparément.

Le dépolarisant de cathode à base de dioxyde



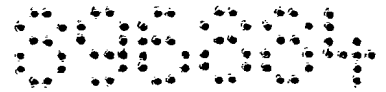


de soufre peut être mélangé avec des solvants organiques, comme l'acétonitrile, le carbonate de propylène, etc., pour renforcer la solvatation des sels dans des applications en piles primaires. Dans de telles applications, on peut utiliser les sels d'électrolyte les plus courants, comme le LiBr, etc.

On peut noter que des halogénures de métaux, comme le FeCl_3 , sont solubles dans le SO_2 et que des halogénures de métaux, tels que le CuCl_2 , sont solubles dans les solvants organiques. Toutefois, dans le cas de l'intercalation de ces halogénures de métaux par du graphite, on peut les utiliser efficacement dans des piles contenant du dioxyde de soufre seul ou du dioxyde de soufre en mélange avec des co-solvants organiques.

Les matières d'anode utilisables dans les piles de la présente invention sont constituées par les métaux actifs (c'est-à-dire se situant au-dessus de l'hydrogène dans la série FEM) et elles englobent les métaux alcalins, comme le lithium (Li), le sodium (Na) et le potassium (K), les métaux alcalino-terreux, comme le calcium (Ca) et le magnésium (Mg), ainsi que l'aluminium (Al) et des alliages de ces métaux, en particulier dans les piles secondaires de la présente invention.

Dans la formation des cathodes suivant la présente invention, les halogénures de métaux intercalés de graphite sont généralement mélangés avec de petites quantités, normalement d'environ 10 %, d'un liant, tel que du polytétrafluoréthylène (PTFE) et ensuite appliqués en pâte sur une grille métallique, par exemple en nickel, à titre de support et aussi à titre de collecteur de courant cathodique.



On donne ci-après divers exemples permettant de mieux illustrer l'efficacité de la présente invention. Il doit toutefois être entendu que ces exemples sont simplement illustratifs et que les caractéristiques particulières qu'ils présentent ne constituent donc pas une limitation quelconque du cadre de la présente invention. A moins d'indications contraires, toutes les parties sont des parties en poids.

Exemple 1 (technique antérieure)

10 On a réalisé une pile comportant une cathode en carbone pesant 2,6 g (90 % de noir de Shawinigan, 10 % de PTFE), comprimée dans un moule de 2,5 x 2,7 cm à 6.894 N/cm^2 sur une grille en Ni métallique déployé jusqu'à une épaisseur de 1,52 mm. On y attache une
15 patte en nickel et on place cette cathode dans un sac en polypropylène microporeux entre deux couches de support en lithium sur cuivre à l'intérieur d'une pile prismatique. La capacité du lithium est de 1,31 Ah. Cette pile est ensuite remplie de LiGaCl_4 1M dans du
20 SO_2 et placée en décharge à 6,6 mA ($0,5 \text{ mA/cm}^2$) et utilisée de manière cyclique entre 2 et 3,8 V. Après environ 20 cycles, la pile présentait une défaillance en raison d'une dégradation de la cathode et donnait un total d'environ 4 Ah.

25 Exemple 2 (technique antérieure modifiée)

On a réalisé une pile comme dans le cas de l'Exemple 1 mais en prévoyant les électrodes à des dimensions de 2,7 x 4,5 cm et en réalisant la cathode en graphite (Vulcan 72X, marque de la société Cabot Corporation) avec 10 % de PTFE. Bien que comportant
30 une cathode plus grande, la pile présentait une défaill-



lance presque immédiatement avec une capacité n'atteignant qu'environ 6 mAh.

Exemple 3

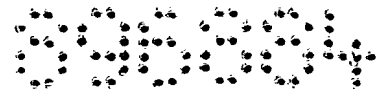
On a réalisé une pile comme dans le cas de l'Exemple 1 mais en utilisant une cathode constituée par du CoCl_2 intercalé de graphite (90 % de C et 10 % de CoCl_2), avec un liant à 10 % de PTFE. La pile a été placée en décharge à 6,6 mA ($0,5 \text{ mA/cm}^2$) et utilisée de façon cyclique entre 2 et 3,8 V. Après le huitième cycle, le taux de décharge était augmenté jusqu'à 13,3 mA ($1,0 \text{ mA/cm}^2$). La pile a été soumise à 196 cycles avec une capacité totale de 15,6 Ah avant qu'elle ne présente une défaillance du fait d'un épuisement de l'anode.

Exemple 4

On a réalisé une pile comme dans le cas de l'Exemple 1 mais en utilisant une cathode constituée de CuCl_2 intercalé de graphite (90 % de C, 10 % de CuCl_2) avec un liant à 10 % de PTFE. Cette pile a été placée en décharge à 6,6 mA ($0,5 \text{ mA/cm}^2$) et utilisée de façon cyclique entre 2,5 et 3,6 V. Après le troisième cycle, le taux de décharge était augmenté jusqu'à 13,3 mA ($1,0 \text{ mA/cm}^2$). Cette pile a subi 128 cycles avec une capacité totale d'environ 6,9 Ah avant qu'elle ne présente une défaillance du fait d'un court-circuit.

Exemple 5

On a réalisé une pile comme dans le cas de l'Exemple 1 mais en prévoyant une cathode constituée par du FeCl_3 intercalé de graphite (85 % de C, 15 % de FeCl_3), avec un liant à 10 % de PTFE. Cette pile a été placée en décharge à 6,6 mA ($0,5 \text{ mA/cm}^2$) et



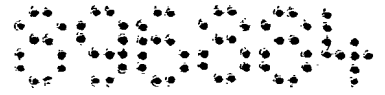
utilisée de façon cyclique entre 2 et 3,6 V. Cette pile a présenté une défaillance après 8 cycles en raison d'un court-circuit mais elle a débité 3,4 Ah.

Exemple 6

5 On a réalisé une pile comme dans le cas de l'Exemple 1 mais en prévoyant une cathode constituée de SbF_5 intercalé de graphite (50 % de C, 50 % de SbF_5) avec un liant à 10 % de PTFE. Cette pile a été placée en décharge à 6,6 mA ($0,5 \text{ mA/cm}^2$) et utilisée de
10 façon cyclique entre 2 et 3,6 V. Après 51 cycles et une capacité cumulative de 4,2 Ah, l'utilisation cyclique de cette pile a été arrêtée en raison d'une perte de capacité.

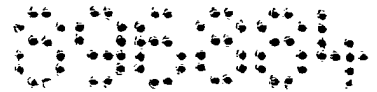
Les piles des Exemples 3 à 6 ont toutes mon-
15 tré des tensions de décharge attribuables au SO_2 agissant comme dépolarisant de cathode (c'est-à-dire à environ 2,8 V). En outre, ces piles ont montré des capacités primaires durant le traitement cyclique, se situant bien au-dessus des capacité théoriques des ha-
20 logénures de métaux, ce qui indique une réduction catalytique du SO_2 formant la réaction électrochimique à la cathode.

Il doit être entendu que les exemples précédents sont simplement illustratifs car des modifications
25 dans la structure des piles, leurs composants et les rapports relatifs entre ces composants, sont possibles sans sortir pour autant du cadre de la présente invention.



REVENDEICATIONS

1. Pile électrochimique non aqueuse, comprenant une anode métallique active et un dépolarisant fluide de cathode, caractérisée en ce qu'elle comprend une cathode catalytique constituée par au moins un halogénure de métal intercalé de graphite.
5
2. Pile suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'halogénure de métal est choisi dans le groupe comprenant : CoCl_2 , CuCl_2 , FeCl_3 et SbF_5 .
3. Pile suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le dépolarisant fluide de cathode est choisi dans le groupe comprenant les oxyhalogénures fluides, les oxydes non métalliques, les halogénures non métalliques et leurs mélanges.
10
4. Pile suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'anode métallique active est constituée par un métal du groupe comprenant : Li, Na, K, Ca, Mg et Al.
15
5. Pile suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le dépolarisant fluide de cathode est constitué par le CoCl_2 ou le SO_2 .
20
6. Pile électrochimique non aqueuse, inorganique, rechargeable, comprenant une anode en lithium, un solvant d'électrolyte/dépolarisant de cathode fluide constitué essentiellement de SO_2 , et un sel d'électrolyte soluble dans ce SO_2 , caractérisée en ce qu'elle comprend une cathode catalytique formée par au moins un halogénure de métal intercalé de graphite.
25
7. Pile suivant la revendication 6, caractérisée en ce que l'halogénure de métal est choisi parmi le CoCl_2 , le CuCl_2 , le FeCl_3 et le SbF_5 .
30



8. Pile suivant l'une ou l'autre des revendications 6 et 7, caractérisée en ce que le sel d'électrolyte est constitué par un sel de clovoborate ou d'halogénure de gallium.

5 9. Piles électrochimiques non aqueuses, telles que décrites ci-dessus, notamment dans les Exemples donnés.

Bruxelles, le 30 mai 1983

P. Pon de Duracell International Inc.

P. Pon du Bureau Gevers, société anonyme.

