

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 490 020**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 11967**

(54) **Elément galvanique.**

(51) **Classification internationale (Int. Cl. 3). H 01 M 6/14.**

(22) **Date de dépôt..... 17 juin 1981.**

(33) (32) (31) **Priorité revendiquée : RFA, 6 septembre 1980, n° P 30 33 589.8.**

(41) **Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 12-3-1982.**

(71) **Déposant : Société dite : VARTA BATTERIE AG, résidant en RFA.**

(72) **Invention de : Helmut Lauck et Franz-Joseph Kruger.**

(73) **Titulaire : *Idem* (71)**

(74) **Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger,  
115, bd Haussmann, 75008 Paris.**

L'invention concerne un élément galvanique avec une électrode négative au lithium, un électrolyte non aqueux et une électrode positive réductible.

Les éléments galvaniques du type défini ci-dessus, et notamment avec des électrodes positives dont la partie constitutive réductible est de l'oxyde de chrome,  $\text{CrO}_x$  avec  $x = 2$  à 2,9 ou bien du trioxyde de bismuth,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ou bien du bioxyde de manganèse, conviennent, du fait de leurs caractéristiques de tension, pour remplacer dans les batteries d'appareillages les éléments du type Leclanché connus. La forme des éléments  $\text{Li}/\text{CrO}_x$ ,  $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}/\text{Pb}_3\text{O}_4$  ou bien  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  est celle des éléments boutons du commerce. Par empilage de ces éléments, et en les enveloppant avec une gaine rétractable, on obtient des batteries dont les tensions de décharge correspondent à un multiple d'environ 1,5 volt, s'il s'agit d'un élément  $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  ou bien à un multiple d'environ 3 V s'il s'agit d'un élément  $\text{CrO}_x$ .

Des éléments galvaniques du type précité sont connus par les brevets allemands 25 16 704, 27 26 380 et 25 35 468. Ils se caractérisent en général par une tension constante et par une bonne possibilité de conservation, ce qui suppose que l'électrolyte et les matériaux des électrodes sont compatibles entre eux. Comme électrolyte pour ces éléments, on réèleve dans la documentation des solutions de différents sels dans des mélanges de solvants, tels que le carbonate de propylène et le diméthoxyéthane 1,2, également avec du tétrahydrofurane comme composant supplémentaire du mélange.

Parmi ces solvants, le diméthoxyéthane présente un point d'ébullition relativement bas de 84,8°C, ce qui est gênant dans la mesure où lors du traitement il peut donner lieu à la formation de mélanges de vapeurs explosifs. Dans le cas du carbonate de propylène, il se manifeste facheusement par contre, surtout pour des températures élevées, une certaine tendance à la polymérisation. Il en résulte des dépôts sur l'électrode de lithium.

L'invention a en conséquence pour but d'élaborer pour les éléments initialement mentionnés, un électrolyte non aqueux ne comportant que des solvants dont le point d'ébullition est supérieur à 100°C, et dont la conductibilité électrique soit si bonne qu'un élément comportant un tel électrolyte puisse également supporter des impulsions de charge avec des courants

relativement élevés. C'est le cas par exemple lorsque dans une montre électronique, un éclairage de cadran ou bien un dispositif d'alarme doit être actionné, ce qui implique un appel de courant incomparablement supérieur au courant de fonctionnement

5 permanent.

Ce but est atteint, conformément à l'invention en ce que l'électrolyte est constitué d'une solution d'un sel conducteur dans un mélange de diglycoldiméthyléther, et de sulfite d'éthylène.

10 Il a été trouvé de façon surprenante que la conductibilité, en moyenne de l'ordre de  $4 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ , de solutions environ monomoléculaires de l'un des sels  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiBr}$  dans le diglycoldiméthyléther ou bien dans le sulfite d'éthylène, s'élève à une valeur 15 de l'ordre du double, lorsqu'on utilise ces solvants sous forme de mélanges au lieu de les utiliser individuellement.

20 Dans un tableau I figurant en annexe sont reproduites des valeurs de conductibilité pour quelques exemples de solutions d'électrolyte conformes à l'invention. Ces solutions ont la composition suivante :

1.10 ml diglycoldiméthyléther + 10 ml de sulfite d'éthylène +  
2,0 g  $\text{LiClO}_4$

2.5 ml diglycoldiméthyléther + 15 ml de sulfite d'éthylène +  
4,0 g  $\text{LiAsF}_6$

25 3.10 ml diglycoldiméthyléther + 10 ml de sulfite d'éthylène +  
3,0 g  $\text{LiBF}_4$

4.5 ml diglycoldiméthyléther + 15 ml de sulfite d'éthylène +  
4,0 g  $\text{LiPF}_6$

5.6 ml diméthoxyéthane + 14 ml de carbonate de propylène +  
30 2,0 g  $\text{LiClO}_4$

L'exemple n° 5 correspond à l'électrolyte connu initialement mentionné et sert de terme de comparaison.

Selon le tableau 1, toutes les valeurs de conductibilité trouvées se situent à peu près dans les mêmes limites.

35 De plus grandes différences apparaissent cependant en ce qui concerne les teneurs en eau, ces différences provenant partiellement des solvants, partiellement des sels conducteurs, ces derniers étant plus ou moins difficiles à sécher. (Voir en annexe).

40 L'avantage important du point de vue de l'invention dans le cas des exemples 1 à 4, réside en ce que les bonnes

valeurs de conductibilité sont obtenues avec des mélanges de solvants qui n'ont pas tendance à la polymérisation comme le carbonate de propylène, qui sont liquides dans une gamme de température étendue et qui ont des points d'ébullition élevés 5 notamment par comparaison avec le diméthoxyéthane.

Diglycoldiméthyléther :

point de solidification : - 68°C  
point d'ébullition : 160°C

Sulfite d'éthylène :

10 point de solidification : - 11°C  
point d'ébullition : 173°C

Ainsi les risques se présentant dans le cas de solvants à bas point d'ébullition, se trouvent supprimés. En outre, les pertes résultant de la diffusion à travers les étanchements en matière plastique des éléments, sont plus réduites 15 dans le cas de liquides à haut point d'ébullition que dans le cas de solvants facilement volatils, surtout pour des températures élevées.

Par ailleurs, les solutions d'électrolyte selon 20 les exemples 1 à 4, peuvent être refroidies à des températures d'au moins -15°C sans qu'une précipitation de cristaux en résulte.

En ce qui concerne une série d'autres solvants d'électrolyte avec des points d'ébullition supérieurs à 100°C, 25 parmi lesquels la diméthylformamide (153°C), le diméthylsulfite (126°), la 2-Méthyl-2-oxazoline (110°C), le 1-Méthyl-2-pyrrolidon (205°C), le 1,4-Thioxane (147°C), il s'est avéré qu'ils ne sont pas stables vis à vis du lithium ou bien qu'ils donnent 30 des conductibilités trop faibles et qu'en conséquence, ils ne peuvent pas être envisagés pour les solutions d'électrolyte conformes à l'invention.

Comme seuls conducteurs conformes à l'invention, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub> et LiClO<sub>4</sub>, respectivement selon une concentration d'une molécule par litre, seront préférés. Avant leur mise en 35 oeuvre ils seront séchés sous vide comme suit :

Li PF<sub>6</sub> 72 h à 120°C  
Li AsF<sub>6</sub> 72 h à 90°C  
Li ClO<sub>4</sub> 72 h à 205°C

Les solvants d'électrolyte conformes à l'invention, 40 sont distillés sous pression réduite afin de les purifier.

On rejette respectivement une première extraction et un résidu de 20 % en volume. Le séchage venant à la suite s'effectue dans le cas du diglycoldiméthyléther avec de l'oxyde d'aluminium actif, dans le cas du sulfite d'éthylène avec un tamis moléculaire 5 de 4 Å. Un prétraitement d'une petite fraction du sulfite d'éthylène avec  $Al_2O_3$  peut toutefois être favorable car il se forme dans ce cas des traces de  $SO_2$  qui engendrent dans l'élément, sur l'électrode de lithium, une couche de recouvrement passivante et contribuent ainsi à améliorer les propriétés de conservation.

10 Dans la solution d'électrolyte conforme à l'invention, le diglycoldiméthyléther et le sulfite d'éthylène doivent être mélangés à peu près dans un rapport en volume de 1 : 1 à 1 : 3.

15 Dans des essais électriques, par exemple sur des éléments d'essais  $Li/CrO_x$  de 11,6 x 3,6 mm, et qui sont munis d'électrolyte selon les exemples 1 à 5, on prélève des impulsions de charge de façon telle qu'elles soient comparables aux charges correspondant à l'éclairage de fond d'une montre à affichage par cristaux liquides. Les courants d'impulsions d'une durée d'environ 10 secondes sont augmentés selon la progression 20 2,3 mA/cm<sup>2</sup>, 3,5 mA/cm<sup>2</sup>, 4,7 mA/cm<sup>2</sup>. A ce traitement, sont soumis des éléments se trouvant respectivement :

- 25 a) à l'état frais  
b) après prélèvement de 50 % de leur capacité,  
c) après prélèvement de 90 % de leur capacité.

Le diagramme de la figure 1 montre quelles tensions minimales U (V) résulte respectivement à la fin de chaque impulsion, et quelles résistances en courant continu  $R_i$  ( $\Omega$ ) peuvent être respectivement calculées à partir de la chute de tension pour les trois états de décharge précités a), b) et c). Une régression significative de la conductibilité, allant habituellement en parallèle avec l'élévation des points d'ébullition et qui eut été en conséquence prévisible, ne se manifeste pas dans le cas des exemples d'électrolyte conformes à l'invention 30 à 4 par rapport à l'électrolyte connu 5, en tous cas pas dans les limites où elle pourrait influencer le comportement de l'élément à la décharge. En échange des avantages des électrolytes conformes à l'invention, avantages qui résident dans la pression de vapeur réduite et la stabilité vis à vis des matériaux des 35 électrodes, il n'y a donc pas lieu de s'accommoder d'inconvénients 40

dans un autre domaine.

- Il a même été trouvé que les éléments avec les électrolytes 1 et 2 conformes à l'invention, après un stockage de trois mois à 60°C, se comportent mieux qu'un élément de 5 comparaison avec l'électrolyte 5 connu, en ce que leurs résistances internes (résistances en courant continu  $R_i$ ) ont beaucoup moins augmentées par rapport aux valeurs à l'état frais et que de même, l'impédance mesurée à 1000 Hz, se situe nettement plus bas dans le cas des exemples 1 et 2.
- 10 Cet état de choses résulte des chiffres du tableau 2 figurant en annexe.

TABLEAU 1

Electrolyte	Teneur en eau Nr	Conductibilité $[(\Omega \times \text{cm})^{-1} \times 10^3]$ à 22°C
	1	18,3
	2	22,2
	3	50,7
10	4	26,3
	5	13,0

TABLEAU 2

	Electrolyte	Nr			
	1	2	5		
15					
	Impédance (1000 Hz)	90	64	174	
	Résistance en courant continu pendant 10 sec	2,3 mA/cm <sup>2</sup>	391	350	410
20	" " "	3,5 mA/cm <sup>2</sup>	300	261	379
	" " "	4,7 mA/cm <sup>2</sup>	250	219	332

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Elément galvanique avec une électrode négative au lithium, un électrolyte non aqueux, et une électrode positive réductible, élément caractérisé en ce que l'électrolyte est 5 constitué d'une solution d'un sel conducteur dans un mélange de diglycoldiméthyléther et de sulfite d'éthylène.

2.- Elément galvanique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte est une solution environ monomoléculaire d'un des sels  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$  ou bien  $\text{LiAsF}_6$ , 10 dans un mélange de diglycoldiméthyléther et de sulfite d'éthylène.

3.- Elément galvanique selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le diglycoldiméthyléther et le sulfite d'éthylène sont mélangés dans un rapport de 15 volume d'environ 1 : 1 à 1 : 3.

Fig.1

