

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 569 904**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **85 13120**

⑤1 Int Cl\* : H 01 M 6/50.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②2 Date de dépôt : 4 septembre 1985.

③0 Priorité : IL, 6 septembre 1984, n° 72880.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 10 du 7 mars 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : TADIRAN LTD.* — IL.

⑦2 Inventeur(s) : Mazliach Babai.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Armand Kohn.

⑤4 Procédé pour la détection de fuites de piles électrochimiques à électrolyte non aqueux.

⑤7 Procédé pour la détection de fuites de piles électrochimiques à électrolyte non aqueux et à anodes en métal alcalin ou alcalino-terreux. Les substances qui fuient de ces piles forment des acides lorsqu'elles viennent en contact avec l'atmosphère et ces acides sont détectés par application à la surface des piles d'un revêtement contenant un indicateur acide-base dans une matière porteuse appropriée, de préférence un adhésif.

FR 2 569 904 - A1

D

La présente invention se rapporte à un procédé de détection des fuites d'un électrolyte, venant de piles ou de récipients étanches d'électrolyte, qui forment des acides au contact de l'humidité atmosphérique, l'acide étant  
5 détecté au moyen d'un indicateur acide-base ; l'invention se rapporte également à des piles électrochimiques obtenues par ce procédé.

Les piles électrochimiques, dans lesquelles des métaux alcalins/alcalino-terreux servent d'anode et qui  
10 contiennent des électrolytes non aqueux servant en outre de dépolarisant cathodique, prennent de plus en plus d'importance comme piles et batteries destinées aux besoins industriels, militaires et de grande consommation. Ces piles procurent une grande densité d'énergie, une large plage  
15 de température de fonctionnement et une longue durée de service et de stockage atteignant 10 ans. La longue durée de service et de stockage rend nécessaire une fabrication hermétique des piles, généralement avec utilisation d'une étanchéité verre/métal pour assurer l'isolation entre les  
20 bornes positives et négatives, et une soudure hermétique du couvercle au boîtier par des moyens appropriés tels que laser, soudure au plasma ou soudure au tungstène sous atmosphère inerte (TIG). La perte d'électrolyte des piles peut diminuer leur durée de service, engendrer des produits  
25 corrosifs tels qu'anhydride sulfureux, chlore et acide chlorhydrique au contact de l'humidité atmosphérique, et créer des conditions dangereuses dans certains types de piles.

On a déjà utilisé des indicateurs, avec certains systèmes électrochimiques et notamment dans des systèmes  
30 comportant un électrolyte aqueux, pour prévenir de la fuite d'électrolyte d'une pile étanche. Le brevet US n°4 222 745 décrit un procédé pour la détection de fuite d'anhydride sulfureux dans des piles, au moyen de dichromate de potassium absorbé sur de la silice finement divisée et mélangé  
35 avec un adhésif de type polymère.

La présente invention a pour objet un procédé simple et un dispositif simple pour la détection de fuite d'électrolyte provenant de piles ou de batteries, le composant de fuite réagissant avec l'humidité atmosphérique pour produire des composés acides.

La présente invention a également pour objet une composition comprenant un mélange d'un indicateur acide-base ou un mélange d'indicateurs dissous dans une matière adhésive appropriée. Les indicateurs acide-base changent de couleur en présence d'acide. Le changement de couleur peut avoir lieu dans la zone des longueurs d'onde visibles ou dans la zone de l'ultraviolet. Une liste partielle des indicateurs acide-base, et le pH auquel a lieu le changement de couleur, peut être trouvée dans : "Text Book of Quantitative Inorganic Analysis", A.T. Vogel, Longmans, Angleterre 3ème Edition - 1961, page 51.

La matière adhésive comprend habituellement un liant organique, des pigments (parfois supprimés) et un liquide porteur (parfois supprimé). Le liant est un polymère de haut poids moléculaire qui peut ou non être réticulé. Les pigments, qui peuvent être organiques ou inorganiques, contribuent principalement à l'opacité, à la couleur, à l'adhérence et en particulier aux propriétés rhéologiques du revêtement dans la forme fluide. Après application d'un revêtement régulier, on élimine le liquide porteur, généralement par chauffage ou évaporation. On déclenche ensuite la polymérisation par la chaleur, l'oxygène atmosphérique, la vapeur d'eau ou l'exposition à un faisceau d'électrons ou à un rayonnement ultraviolet, selon le liant.

Les matières adhésives sont de préférence durcies à température ambiante par exposition à l'humidité atmosphérique, ou bien elles peuvent être durcies à chaud. Ces matières adhésives peuvent être initialement transparentes, translucides ou contenir des pigments colorés, de façon à

créer un contraste de couleur entre la couleur de l'indicateur et l'objet sur lequel elles sont appliquées. L'adhésif peut être sous la forme d'une pâte, d'une laque de colle, d'un ciment ou d'une résine d'origine naturelle ou synthétique. Les adhésifs d'origine naturelle comprennent par exemple des laques, telles que la gomme-laque d'origine animale, et des résines, telles que la gomme arabique d'origine végétale. Les adhésifs synthétiques sont représentés par des laques thermoplastiques (thermoplastique séché à l'air), comme copolymères de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle, acrylates, caoutchouc chloré, polyamides, copolymères de chlorure de vinyle ou de vinylidène et d'acrylonitrile, nylon d'acétate de vinyle, esters cellulosiques, polyesters et autres. Les adhésifs synthétiques peuvent être représentés par des substances thermdurcissables, comme époxy, polyamides et autres, et par des silicones. On peut trouver une liste partielle de résines synthétiques utilisées pour le revêtement, dans l'ouvrage intitulé "Encyclopédie de Technologie Chimique", par Kirk-Othmer, 3ème édition, Volume 6, pages 428 et 459-462.

On peut utiliser la matière adhésive pour protéger une zone sensible à la corrosion, par exemple une soudure, par formation d'un film résistant de surface.

Dans la préparation de la composition suivant l'indication, l'indicateur peut être dissous dans un solvant organique dont on utilise une quantité juste suffisante pour dissoudre l'indicateur. En outre, le solvant organique doit dissoudre le polymère adhésif, sans affecter ses propriétés. Le mélange de l'indicateur et du solvant organique est ajouté sous agitation au polymère adhésif. La période d'agitation peut varier de 0,5 à 10 heures pour obtenir un mélange homogène, selon la viscosité du polymère adhésif. La quantité d'indicateur varie généralement de 0,1 à 400 parties environ en poids d'indicateur pour 10 000 parties en poids de polymère adhésif.

Le terme "précurseur" utilisé ici désigne un composé qui, lorsqu'il vient en contact avec l'humidité de l'air ambiant, engendre un acide, par exemple de l'acide chlorhydrique ou autre.

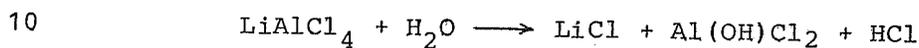
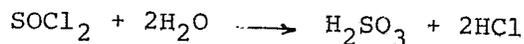
5 L'invention est illustrée avec référence à certains indicateurs acide-base. Il est entendu qu'on peut utiliser, à la place de ces indicateurs, tout autre composé qui change de couleur lorsqu'il vient en contact avec une substance acide. Ce changement de couleur peut être  
10 un blanchissement ou tout autre effet.

Le terme "adhésif" désigne toute composition qui peut être utilisée comme matrice pour la substance subissant le changement de couleur et qui peut être appliquée à la surface d'une pile électrochimique, ou à une partie de  
15 celle-ci, pour former un revêtement adhérent bien à la surface.

La détection des fuites de piles électrochimiques non aqueuses est décrite ci-après. Le mélange, préparé comme décrit plus haut, est appliqué de façon appropriée sur  
20 le boîtier de batterie ou de pile, à des endroits où une fuite risque de se produire, par exemple près de la soudure du couvercle de pile, au trou de remplissage d'électrolyte, sur les joints verre/métal et sur les événements de sécurité. Les acides tels qu'acide chlorhydrique, acide bromhydrique,  
25 acide sulfurique, acide sulfureux, acide nitrique, acide nitreux et autres, engendrés par une fuite de précurseur de la pile venant en contact avec l'humidité atmosphérique, provoquent un changement de couleur de l'indicateur. Comme précurseurs typiques dans la pile, on peut citer des sub-  
30 stances telles que chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ), chlorure de phosphoryle ( $\text{POCl}_3$ ), chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ), chlorure de lithium-aluminium ( $\text{LiAlCl}_4$ ), chlorure de sulfuryle ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ), anhydride sulfureux ( $\text{SO}_2$ ), anhydride sulfurique ( $\text{SO}_3$ ), bromure d'aluminium ( $\text{AlBr}_3$ ) et autres.

35 Certaines des substances dans la pile sont des

précurseurs pour plus d'un acide. Par exemple, une solution de chlorure de lithium-aluminium ( $\text{LiAlCl}_4$ ) dans le chlorure de thionyle, qui sert d'électrolyte dans les piles et batteries au lithium du commerce, engendre par contact avec l'humidité atmosphérique de l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) et de l'acide sulfureux ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), conformément aux équations



Grâce à la nature du mélange indicateur, celui-ci peut être appliqué au boîtier de piles et de batteries et aux récipients d'électrolyte en verre et en métal dans des piles et batteries de réserve, qui peuvent présenter des fuites de précurseurs engendrant des acides au contact de l'humidité atmosphérique.

Les exemples ci-après décrivent des utilisations particulières d'un indicateur, son changement de couleur et les systèmes électrochimiques utilisés. Ces exemples sont donnés pour illustrer l'invention et ils ne limitent pas la portée de celle-ci.

#### EXEMPLE 1

On dissout une poudre d'indicateur de rouge de méthyle (0,50 g) dans 10 ml d'acétone. On ajoute cette solution à 1000 g d'une laque thermoplastique monocomposant à base de résine polyamide.

On agite la suspension résultante pendant deux heures. On obtient un mélange de couleur jaune. On applique un film mince sur une surface métallique et on laisse sécher. En présence de vapeur de chlorure de thionyle, le film jaune devient rouge.

#### EXEMPLE 2

On applique un mélange conforme à l'exemple 1 sur le couvercle d'une pile au lithium contenant comme électrolyte 1,2 M de  $\text{LiAlCl}_4$  dans du chlorure de thionyle. La pile

fuit au joint verre/métal. La couleur de l'indicateur devient rouge.

EXEMPLE 3

On projette sur une surface métallique comme  
5 dans l'exemple 1 un adhésif blanc, tel que RTV 112. Après  
séchage de 24 heures, on projette sur cette surface une min-  
ce couche supplémentaire de rouge de méthyle comme dans l'e-  
xemple 1. La couleur de la couche d'indicateur devient rou-  
ge par exposition au chlorure de thionyle. Le fond blanc  
10 rend le changement de couleur plus prononcé.

EXEMPLE 4

On applique le mélange de l'exemple 1 sur une  
zone de scellement à chaud d'une ampoule en verre qui con-  
tient un électrolyte de 1,2 M de  $\text{LiAlCl}_4$  dans du chlorure  
15 de thionyle. Cette ampoule fait partie d'une pile de ré-  
serve. Une fuite dans le scellement provoque un changement  
de couleur de l'indicateur, du jaune au rouge.

EXEMPLES 5 à 9

On procède à des essais dans lesquels 2,5 g de  
20 chacun des cinq indicateurs indiqués dans le tableau 1 sont  
dissous dans 19 ml d'acétone. On ajoute cette solution à  
1000 g d'une composition de résine définie dans l'exemple 1.  
On agite chacune des suspensions résultantes, pendant deux  
heures. On applique un film mince de chacune des suspen-  
25 sions résultantes sur une surface métallique, on laisse  
sécher puis on l'expose à la vapeur de chlorure de thionyle.

Le Tableau 1 récapitule pour chaque indicateur le  
changement de couleur qui se produit en présence de vapeur  
de chlorure de thionyle.

30

TABLEAU 1

Exemple N°	Indicateur	Changement de couleur
5	Méthylorange	jaune à orange
6	Vert de bromocrésol	bleu à incolore
7	Alizarine	rose à incolore
35 8	Eosine	rouge à jaune
9	Rouge de bromocrésol	bleu à incolore

EXEMPLES 10 à 15

On applique le mélange suivant les exemples 1 et 5 à 9 sur des surfaces métalliques qu'on expose à des vapeurs de chlorure de sulfuryle. Il se produit des changements de couleur semblables à ceux qui sont obtenus dans les exemples 1 et 5 à 9 (comme indiqué dans le Tableau 1), respectivement.

EXEMPLES 16 à 21

On applique les mélanges suivant les exemples 1 et 5 à 9 sur des surfaces métalliques et on les expose à l'anhydride sulfureux ( $\text{SO}_2$ ). Il se produit des changements de couleur semblables à ceux qui sont obtenus dans les exemples 1 et 5 à 9 (comme indiqué dans le Tableau 1) respectivement.

EXEMPLES 22 à 27

On applique les mélanges suivant les exemples 1 et 5 à 9 sur le boîtier de piles Li/ $\text{SO}_2$  du commerce. Dans ces piles, l'électrolyte est du bromure de lithium et de l'acétonitrile, dissous dans de l'anhydride sulfureux liquide. On crée une fuite volontaire par perçage d'un petit trou dans le boîtier de pile, ce qui provoque le changement de couleur des indicateurs, de façon similaire aux changements dans les exemples 1 et 5 à 9 (comme indiqué dans le Tableau 1), respectivement.

EXEMPLE 28

On dissout 1,5 g d'indicateur de rouge de crésol dans 10 ml d'acétone. On ajoute cette solution à 1000 g d'une laque acrylique à un seul composant. On agite la suspension résultante pendant 0,5 heure. On applique un film mince de la suspension résultante sur une surface métallique, on laisse sécher à température ambiante puis on expose à de la vapeur de chlorure de thionyle. La couleur du film passe du jaune au violet.

EXEMPLE 29

On prépare un mélange semblable à celui de l'exem-

ple 28 mais en utilisant du méthylorange comme indicateur. Par exposition à la vapeur de chlorure de thionyle, la couleur du film passe du jaune au rouge.

EXEMPLES 30 à 34

- 5 On procède à des essais dans lesquels 1,5 g de chacun des quatre indicateurs indiqués dans le Tableau 2 sont dissous dans 10 ml de méthyléthylcétone. On ajoute cette solution à 1000 g du composant de durcissement d'une laque à deux composants. La résine est à base de biphénol-  
10 épichlorhydrine. Les deux composants de la laque d'époxy sont mélangés dans les rapports appropriés, juste avant son utilisation. On applique la suspension sur une surface métallique, on laisse sécher à température ambiante et on expose à la vapeur de chlorure de thionyle.
- 15 Le Tableau 2 indique pour chaque film le changement de couleur en présence de vapeur de chlorure de thionyle.

TABLEAU 2

	Exemple N°	Indicateur	Changement de couleur
20	30	Alizarine (sans sel)	violet à rouge
	31	Rouge de crésol	Jaune à violet
	32	Bleu de thymol	Jaune à rouge
	34	Rouge de méthyle	Orange à rouge

25 EXEMPLE 35

- On dissout 1,5 g d'indicateur de rouge de méthyle dans 5 ml de méthylisobutylcétone. On ajoute cette solution à 750 g d'une laque à un seul composant, à base de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle. On agite le mélange ré-  
30 sultant pendant une heure. On applique un film mince du mélange résultant sur une surface métallique, on laisse sécher à température ambiante et on expose à la vapeur de chlorure de thionyle. La couleur du film passe du rouge au violet.

EXEMPLE 36

On prépare un mélange semblable à celui de l'exemple 35, avec utilisation de méthylorange comme indicateur. Par exposition aux vapeurs de chlorure de thionyle, la couleur du film passe d'orange à brun.

EXEMPLE 37

On prépare une composition comprenant une résine polyamide, comme dans l'exemple 1, avec 0,2 g de rouge de méthyle et 100 g de bioxyde de titane fin pour 1000 g d'adhésif. On distingue nettement le passage de la couleur jaunâtre au rose clair lorsqu'une fuite se produit.

Il est entendu que des modifications de détail peuvent être apportées à la mise en œuvre du procédé suivant l'invention, sans sortir du cadre de celle-ci.

Revendications

1. Procédé de détection d'une fuite de piles ou batteries à électrolyte non aqueux comportant des anodes en métal alcalin ou alcalino-terreux, les substances qui furent des piles, batteries ou récipients d'électrolyte pour piles ou batteries de réserve engendrant des acides par contact avec l'humidité atmosphérique, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer aux surfaces des piles ou batteries un revêtement composé d'un indicateur acide-base dans un adhésif, cette composition comprenant de préférence 0,1 à 400 parties en poids d'un indicateur acide-base pour 10000 parties en poids d'adhésif.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'indicateur acide-base est d'abord dissous dans un solvant organique, qui est dissous dans l'adhésif, le solvant organique étant de préférence l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone ou un mélange de ces substances.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'indicateur acide-base est choisi parmi rouge de méthyle, méthylorange, vert de bromocrésol, alizarine, éosine, rouge de bromocrésol, fluorescéine, bleu de thymol et rouge de crésol.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'adhésif est une laque à séparation latérale à un seul composant, à base de résine polyamide, de résine acrylique ou de résine chlorure de vinyle-acétate.

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'adhésif est une laque à deux composants à base de résine biphénol-épichlorhydrine ou de résine phénolique, 4 à 40 parties d'indicateur de rouge de méthyle étant de préférence dissous dans 10 000 parties d'une laque à un seul composant à base de résine polyamide.

6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'adhésif est un caoutchouc de silicone, ce caout-

chouc de silicone étant de préférence un polydiméthylsiloxane.

7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la pile contient du chlorure de thionyle, de l'anhydride sulfureux, du chlorure de sulfuryle, du chlorure de phosphoryle ou leurs mélanges, une solution non aqueuse de  $\text{LiAlCl}_4$  ou  $\text{AlCl}_3$  ou leurs mélanges, du chlore, du monochlorure de brome, du brome, de l'oxyde nitreux, de l'anhydride sulfurique ou de l'anhydride sulfureux dissous dans un solvant organique ou inorganique non aqueux, une solution de  $\text{LiBr}$  dans un mélange d'anhydride sulfureux et d'acétonitrile.

8. Pile électrochimique à électrolyte non aqueux contenant une substance qui engendre un acide lorsqu'elle vient en contact avec l'humidité atmosphérique, caractérisée en ce que la surface de la pile ou une partie de celle-ci est revêtue d'une substance, dont la couleur change, dans une matrice adhésive appropriée, la substance qui change de couleur étant de préférence un indicateur acide-base.

9. Pile électrochimique suivant la revendication 8, caractérisée en ce que la matrice adhésive est un polymère compatible avec la substance qui change de couleur.

10. Pile électrochimique suivant la revendication 8 ou 9, caractérisée en ce que la matrice est une résine thermoplastique.

11. Pile électrochimique suivant l'une des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que la substance subit un changement de couleur visible dans la zone de l'ultraviolet.