

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

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

**2 569 058**

②1 N° d'enregistrement national :

**85 05293**

⑤1 Int Cl<sup>e</sup> : H 01 M 4/40; 6/16, 10/36.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 5 avril 1985.

③0 Priorité : CA, 11 avril 1984, n° 451.782.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 7 du 14 février 1986.

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

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : SOCIÉTÉ NATIONALE  
ELF AQUITAINE. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Michel Gauthier et Denis Fauteux.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jacques Guyon.

⑤4 Procédé pour préparer des électrodes négatives alliées et dispositifs utilisant ces électrodes.

⑤7 Méthode de préparation d'alliages métalliques contenant un métal alcalin ou alcalino-terreux notamment le lithium, ainsi qu'un métal hôte, notamment l'aluminium, à partir d'une solution organique active du métal alcalin ou alcalino-terreux, d'une source du métal alcalin ou alcalino-terreux que l'on met en contact l'une avec l'autre.

Une structure métallique renfermant le métal hôte est mise en présence de la structure métallique avec la solution organique laquelle est maintenue en contact avec la source de métal jusqu'à formation d'un alliage du métal hôte et du métal alcalin ou alcalino-terreux avec la structure métallique.

Réalisation d'électrodes et de générateurs électrochimiques.

**FR 2 569 058 - A1**

La présente invention concerne un procédé ou une méthode de préparation d'alliages et éventuellement des électrodes négatives alliées. L'invention concerne aussi à titre de produits industriels nouveaux, les alliages et les électrodes négatives alliées ainsi obtenus de même qu'un dispositif impliquant l'usage de telles électrodes négatives. Plus précisément, la présente invention a trait à des générateurs électrochimiques à grandes densités d'énergie, généralement au lithium, et concerne plus particulièrement des électrodes négatives alliées, c'est-à-dire où le lithium est présent dans une structure hôte, généralement métallique, à une activité inférieure à celle du lithium métallique.

Dans la plupart des générateurs utilisant des métaux alcalins avec des électrolytes organiques, liquides ou polymères, il a été constaté que le lithium tend à former des films de passivation. La formation de tels films, discutée en détail dans J.P GABANO, "Lithium Batteries", Acad. Press, N.Y. 1983, n'empêche généralement pas les échanges ioniques aux électrodes parce que ces films sont généralement minces et conducteurs ioniques. C'est le cas particulièrement pour les piles non rechargeables. Toutefois, il a été constaté que de tels films peuvent isoler électriquement une fraction importante du lithium lorsque ce dernier est présent sous forme particulière ou redéposé électrochimiquement. On constate alors une baisse importante du taux d'utilisation de l'électrode négative, cette baisse devant alors être compensée par un excès de capacité de l'électrode négative.

Ce problème est sensiblement réduit pour les systèmes rechargeables par l'emploi d'alliages de lithium possédant une vitesse de diffusion rapide du lithium et qui sont peu favorables thermodynamiquement à la déposition électrochimique de lithium métallique pur lors de la recharge. Ceci a pour effet d'éviter la formation de dendrites de lithium et l'isolation électrique du lithium fraîchement déposé.

Toutefois ces alliages sont généralement des composés intermétalliques durs et fragiles préparés généralement par voie pyrométallurgique et par conséquent difficiles à élaborer sous formes minces par laminage, par exemple. Ils sont donc le plus souvent utilisés sous formes particulières pressés avec un liant, ou frittés ou encore préparés par voie électrochimique, par exemple sous formes d'accumulateurs assemblés à l'état déchargé. Ces divers procédés développés pour des électrolytes liquides sont peu adaptés aux électrolytes polymères mettant en oeuvre de grandes surfaces et des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines de microns.

Une solution partielle à ces problèmes a été proposée dans le cas d'électrolytes polymères formés de complexes polyéthers combinés avec un sel alcalin, par l'utilisation d'électrodes composites où l'alliage est dispersé sous forme particulière dans un électrolyte polymère qui agit également comme liant entre les particules et en présence d'un additif de carbone qui a été ajouté pour favoriser les échanges électroniques et ioniques aux interfaces. On se référera particulièrement à la demande de brevet de l'Hydro-Québec déposée au Canada le 30 Juin 1982, sous le numéro 406.358. Cette solution permet l'élaboration d'électrodes minces et de grandes surfaces particulièrement bien adaptées aux générateurs films minces à électrolytes polymères. Toutefois, il a été observé que de telles électrodes peuvent présenter dans certains cas, particulièrement aux températures d'opération supérieure à 80°C, une baisse progressive du taux d'utilisation des alliages au cours des cycles successifs. De plus, de telles électrodes demeurent coûteuses à préparer compte tenu du coût élevé des alliages de départ généralement préparés par pyrométallurgie, soit environ \$ 500/lb et qui doivent par la suite être broyés, tamisés puis assemblés sous forme d'électrodes sous atmosphère rigoureusement inertes.

Un objet de l'invention consiste à élaborer un procédé pour la préparation d'alliages dont un des constituants est un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Un objet de l'invention vise à la mise au point  
5 d'un procédé économique, facile à mettre en oeuvre pour réaliser des électrodes alliées de grandes surfaces et particulièrement bien adaptées, pour ce qui est des propriétés électrochimiques notamment de cyclage, aux générateurs électrochimiques films minces, notamment aux  
10 électrolytes polymères.

Un autre objet de l'invention consiste en l'élaboration d'un procédé de mise en oeuvre d'alliages d'un métal hôte avec un métal alcalin ou alcalino-terreux d'électrodes négatives alliées produites à partir de ces  
15 alliages et d'électrolytes de préférence solides à base de polymère et des dispositifs utilisant les électrodes ainsi réalisées dans des générateurs électrochimiques généralement mais non nécessairement au lithium.

Un autre objet de l'invention est constitué par  
20 la préparation d'alliages d'un métal hôte, notamment choisi parmi l'aluminium, le magnésium, le silicium, le zinc, le bore, le mercure, l'argent, leurs alliages et autres avec un métal alcalin et alcalino-terreux, tel que le lithium, destinés à obtenir des électrodes minces et de  
25 grandes surfaces.

Un autre objet de l'invention réside dans la réalisation d'électrodes négatives minces et de grandes surfaces qui sont particulièrement bien adaptées aux électrolytes polymères en films minces.

30 Un autre objet de la présente invention réside dans la formation de préférence au voisinage de la température ambiante d'alliages spéciaux de métaux alcalins ou alcalino-terreux avec des métaux susceptibles de réagir pour former des intermétalliques, des alliages  
35 ou encore des solutions solides.

Un autre objet de l'invention est le contrôle de la composition des alliages formés selon l'invention ainsi que de leur forme finale.

Un autre objet de l'invention est d'effectuer des traitements plus ou moins superficiels après la mise en forme d'une structure hôte, tel que par exemple la formation de solutions solides de lithium dans l'aluminium  $\text{Li}_x\text{Al}$  où  $x$  inférieur à quelques pourcents de Li relativement à Al.

Selon la présente invention, ces alliages sont obtenus en faisant réagir un élément hôte de l'alliage final possédant une forme et une structure favorable avec une solution organique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, de préférence de lithium métallique, généralement sous forme radicalaire également en contact avec une source dudit métal, notamment de lithium, de façon à former des alliages dont la morphologie est fixée par l'élément hôte de départ. L'activité en métal alcalin ou alcalino-terreux, notamment en lithium, peut être contrôlé par le choix de l'élément hôte et par la composition chimique de la solution, notamment dont l'activité radicalaire est généralement inférieure à 600 mVNsLi° dans le cas de la préparation d'électrodes négatives.

En d'autres termes, dans son sens large, l'invention concerne un méthode de préparation de préférence à température ambiante, des alliages métalliques contenant un métal alcalin ou alcalino-terreux ainsi qu'un métal hôte, caractérisée en ce que l'on prépare d'une part une solution organique active dudit métal alcalin ou alcalino-terreux, de même qu'une source dudit métal alcalin ou alcalino-terreux, que l'on met en contact l'une avec l'autre, d'autre part, on prépare une structure métallique renfermant ledit métal hôte, on met en présence la structure métallique avec la solution organique laquelle est maintenue en contact avec la source de métal, jusqu'à formation d'un alliage du métal hôte et du métal alcalin ou alcalino-terreux avec la structure métallique, et à ce que l'alliage possède une activité déterminée par celle de la solution organique, ladite solution organique servant alors d'agent de transfert du

métal alcalin ou alcalino-terreux vers la structure métallique hôte.

L'invention concerne aussi une méthode de préparation d'électrodes métalliques alliées, caractérisée en ce que l'on met les alliages dont la préparation a été décrite ci-dessus, en contact avec un électrolyte notamment un électrolyte polymère tel que ceux décrits dans les demandes de brevet français de Michel Armand et Michel Duclot numéros 78.32976, 78.32977 et 78.32978, maintenant publiées sous les numéros 2442512, 2442514 et 2442513.

La solution organique de métal alcalin ou alcalino-terreux comprend notamment un mélange de liquides incluant au moins un solvant aprotique polaire compatible avec le métal alcalin ou alcalino-terreux et solvatant des ions de ce métal.

Comme exemples de tels solvants, on peut mentionner les solvants étherés notamment le THF, le dioxolane, les glymes, les éthers couronnes, ainsi que les solvants à base d'amines substituées notamment la N, N, N'-tétraméthyl 1,2-éthane diamine la N,N,N'-tétraméthyl 1,3-propane diamine TMPD et la N,N,N",N"-pentaméthyl diéthylène triamine PMDET. La solution organique inclut aussi généralement un composé à double liaisons conjuguées, notamment la naphthalène, le biphényle, l'anthracène et le benzophénone, pouvant délocaliser les électrons du métal, et un diluant organique liquide, par exemple le benzène, le toluène, les alcanes, ou des mélanges de ces derniers. La solution organique doit être capable de contrôler l'activité du métal alcalin ou alcalino-terreux préférentiellement à des valeurs inférieures à 600 mV/vsLi°.

Pour ce faire les rapports molaires des constituants de la solution organique si sont le solvant polaire, le composé à doubles liaisons conjuguées et le diluant organique liquide sont de préférence les suivants :

solvant polaire : de  $10^{-5}$  à  $< 1$   
 composé à doubles liaisons conjuguées :  $10^{-5}$  à 0,2  
 diluant organique :  $< 1$ .

5 Plus particulièrement, ces rapports pourront être les suivants :

solvant polaire : de  $10^{-3}$  à 0,2  
 composé à doubles liaisons conjuguées :  $10^{-4}$  à 0,1  
 10 diluant organique :  $< 1$ .

Par exemple, dans le cas où la solution organique est constituée de THF, de naphthalène et de benzène le rapport molaire pourrait être le suivant :

TMED ou THF : environ  $9 \times 10^{-2}$   
 15 biphényle ou  
 naphthalène : environ  $7 \times 10^{-2}$   
 benzène : environ 0,84

20 Quant à la source de métal alcalin ou alcalino-terreux elle est généralement constituée par le métal pur destiné à s'allier avec le métal hôte.

Selon une réalisation préférée de l'invention, l'électrode métallique obtenue possède une morphologie prédéterminée, et pour ce faire, la structure de départ est constituée de façon à ce qu'elle soit un précurseur de  
 25 la morphologie finale de l'électrode métallique.

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, la solution organique est riche en benzène mais pauvre en composés aromatiques et en solvants polaires solvatant des ions lithium et compatibles avec le  
 30 lithium, ce qui permet d'obtenir des électrodes peu passivées électrochimiquement.

Le métal hôte est habituellement mais non nécessairement, constitué par de l'aluminium. Par exemple, on pourrait utiliser d'autres métaux hôtes pouvant former  
 35 des alliages ou des intermétalliques avec lesdits métaux alcalins ou alcalino-terreux, notamment le magnésium, le silicium, le zinc, le bore, le mercure, l'argent, leurs alliages et autres.

La structure hôte peut évidemment être quelconque mais il est entendu que sa configuration et sa constitution, et donc sa morphologie doivent être adaptées à l'alliage et le cas échéant à l'électrode négative que l'on désire obtenir. On peut envisager plusieurs possibilités dont quelques exemples seront discutés ci-après.

Il y a le cas où la structure hôte est constituée d'un feillard métallique notamment de cuivre, de molybdène ou de nickel lequel comprend une couche plane de métal hôte notamment d'aluminium sur au moins une et de préférence sur les deux faces du feillard métallique. L'épaisseur du feillard métallique, peut varier préférentiellement entre  $1 \mu$  et  $20 \mu$  tandis que l'épaisseur de la couche de métal hôte peut varier entre  $5 \mu$  et  $50 \mu$ , de préférence environ  $25 \mu$ . Dans ce cas, la formation de l'alliage s'effectuera par transfert du métal alcalin ou alcalino-terreux, de préférence du lithium vers le métal hôte, obtenant ainsi une pénétration plus ou moins profonde de la couche de métal hôte, dépendant des conditions d'opération.

Selon une autre possibilité, semblable à la précédente, la ou les couches de métal hôte présentent un aspect dritique. Dans ce cas, l'épaisseur totale du métal hôte sur le feillard métallique varie entre  $5$  et  $50 \mu$ , et se situe de préférence à environ  $25 \mu$ .

Une autre possibilité réside dans le fait que la structure hôte est essentiellement constituée par un feillard du métal hôte. Dans ce cas, il peut y avoir formation d'une couche d'alliage sur une ou deux faces du feillard métallique. Dans certaines conditions où le transfert de métal alcalin ou alcalino-terreux s'effectue de façon limitée, la soi-disante pénétration de l'alliage sur le feillard métallique s'arrête à un certain niveau, laissant le métal hôte intact.

La structure hôte peut être constituée par un feillard métallique, notamment d'aluminium dont l'épaisseur varie habituellement entre  $1 \mu$  et  $200 \mu$  dans

un cas, et entre 5  $\mu$  et 500  $\mu$ , de préférence entre 50  $\mu$  et 300  $\mu$  dans l'autre cas. Ce choix d'épaisseur permet d'obtenir, après formation de l'alliage, dans le premier cas, des électrodes alliées entièrement converties de part et d'autre ou au besoin dans le deuxième cas présentant deux faces alliées avec une zone d'aluminium non réagie au centre. Ce dernier cas a l'avantage d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage en plus d'assurer le contrôle de l'activité du lithium dans l'alliage (environ 380 mVvsLi) par suite de la coexistence d'aluminium non réagi et d'alliage.

Si d'autre part, comme on vient de l'énoncer, on laisse l'alliage se former en profondeur, le feuillard métallique devient complètement allié. Cette formation intégrale d'alliage peut même aller jusqu'à modifier les propriétés volumiques et mécaniques du produit résultant au point que le feuillard se désagrège en particules d'alliage qui peuvent servir à la fabrication d'électrodes. Par exemple, ces particules pourraient servir à élaborer les anodes souples décrites dans la demande de brevet canadien N° 406.358 du 30 Juin 1982.

Enfin, si l'on désire obtenir éventuellement des sphères, des fibres ou des paillettes d'alliage, on peut tout simplement se servir de sphères, fibres ou paillettes de métal hôte que l'on met en contact avec la solution organique elle-même maintenue en contact avec une source de métal alcalin ou alcalino-terreux. Ces particules d'alliage ne doivent généralement pas dépasser 50  $\mu$  sur au moins une de leurs dimensions de façon à permettre l'élaboration d'électrodes en films minces à partir de ces particules. Par exemple, la structure hôte peut être constituée de particules de Al, Mg, Si, Zn, en forme de sphères, de paillettes ou de fibres de granulométrie préalablement choisies de façon à former des alliages de lithium aux stoechiométries voisines de LiAl, Li<sub>0,9</sub>Mg, Li<sub>3,5</sub>Si, LiZn à partir d'une solution radicalaire de ce métal.

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, la solution organique est à base de benzène et contient du naphthalène ou du biphényle, de la N,N,N',N'-tétraméthyl 1,2-éthane diamine ou du THF saturée  
5 en lithium sous forme radicalaire et renferme un excès de lithium métallique.

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, la solution organique est à base de benzène et contient une quantité limitée de lithium métallique de  
10 façon à contrôler l'activité et la proportion d'alliage formé.

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, la structure hôte est un feuillard constitué par une matrice d'aluminium renfermant des fibres ou des  
15 paillettes de  $Al_3Ni$  ou de  $Al_2Cu$ .

Lorsque la solution organique renferme du lithium, cette dernière est évidemment en contact avec une source de lithium. Elle peut être à base de naphthalène et de N,N,N',N'- tétraméthyl 1,2-éthane diamine et l'activité  
20 du lithium métallique se situe alors entre 200 et 400 mVsLi°. Lorsque la solution est à base de biphényle et de THF l'activité du lithium métallique est stable et se situe à 380 mVvsLi°. Si la solution organique de lithium est à base de biphényle et de N,N,N',N'- tétraméthyl  
25 1,2-éthane diamine, l'activité du lithium se trouve entre < 50 et 200 mVvsLi°.

La méthode selon l'invention est intéressante puisqu'elle permet un procédé continu où la solution organique possède une activité en lithium contrôlée. De  
30 plus comme la solution organique agit en tant qu'agent de transfert du lithium (réaction réversible, on assure une excellente homogénéité de la composition de l'alliage final. Aussi, puisqu'il n'y a pas consommation de ladite solution organique et qu'au surplus les constituants  
35 actifs de cette solution peuvent être dilués dans le benzène, par exemple, le procédé est économique et déterminé principalement par le coût du lithium et de l'autre constituant de l'alliage. Ce procédé supprime de

plus les étapes ordinaires de synthèse thermique, de broyage, de tamisage et de mise en forme définitive des électrodes alliées présentement utilisées tel que décrit, par exemple, dans la demande de brevet canadien  
5 N° 406.358.

L'invention concerne aussi une électrode métallique constituée par une structure d'un métal hôte de préférence l'aluminium, le magnésium, le zinc, le silicium, le bore, le mercure, leurs alliages, lesquels  
10 sont alliés avec un métal alcalin ou alcalino-terreux. Le fait que la structure de l'alliage réalisée selon l'invention soit continue assure au contraire des électrodes composites la conduction électronique nécessaire aux réactions électrochimiques et évite une  
15 pénétration poussée de l'alliage par l'électrolyte lors de la mise en contact d'alliage avec l'électrolyte.

La formation de films non conducteurs électroniques à l'interface polymère alliage, et ce à l'intérieur de l'alliage, est aussi évitée parce qu'il n'y  
20 a pas de pénétration de l'électrolyte en profondeur dans l'alliage continu.

Selon une réalisation préférée de l'invention, la structure de métal hôte de l'électrode est constitué par un feuillard métallique conducteur électronique notamment  
25 de Cu, Ni, Al, Zn, Mo, etc., sur lequel apparaît un dépôt dentritique ou planaire d'un métal hôte tel que Al, Zn, etc. L'épaisseur du métal allié sur le feuillard métallique est d'environ 54  $\mu$  à 50  $\mu$ . L'usage de dépôt dentritique pour le métal hôte permet après formation de  
30 l'alliage d'obtenir des électrodes de grandes surfaces d'échange avec l'électrolyte, donc de soutenir des hautes densités de courant.

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, la structure du métal hôte de l'électrode est constituée par un feuillard du métal hôte allié avec le  
35 lithium et dont l'épaisseur varie entre environ 5  $\mu$  et 500  $\mu$ , de préférence entre environ 20  $\mu$  et 300  $\mu$ .

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, la structure du métal hôte de l'électrode est constituée par une matrice d'aluminium qui contient des fibres telles que les intermétalliques  $Al_3Ni$  ou du  $Al_2Cu$ .  
5 Cette structure hôte est alliée avec du lithium et à cause de la présence des intermétalliques, elle conserve ses propriétés mécaniques, même lorsque l'activité du lithium dans la solution organique est inférieure à 200 mVvsLi° et que la phase  $\beta$  riche de l'alliage lithium-aluminium est formé.  
10

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, la structure du métal hôte de l'électrode est constituée de particules de Al, Mg, Si, Zn, B, Ag alliés avec du lithium aux stoechiométries voisines de LiAl,  
15  $Li_{0,9}Mg$ ,  $Li_{3,5}Si$ , LiZn.

Selon une réalisation préférée de l'invention, la structure hôte correspond à des particules de Al, Mg, Zn, Si préalablement classifiées suivant la taille ou la forme (sphères, paillettes, fibres) par exemples à  $20 \pm 5 \mu$ , de  
20 façon à permettre l'élaboration après réaction avec le lithium des électrodes composites selon la demande de brevet d'Hydro-Québec déposée le 30 Juin 1982 sous le N° 406.358. Le coût de fabrication desdites électrodes est alors sensiblement réduit et la performance améliorée par  
25 le contrôle précis de la taille et de la forme des particules d'alliage préparées suivant la présente invention. Par exemple, les stoechiométries obtenues peuvent être voisines de  $Li_{0,9}Mg$ ,  $Li_{3,5}Si$ , LiZn, LiAl à partir d'une solution biphényle, de lithium en excès, et  
30 de N,N,N',N'-tétraméthyl 1,2-éthane diamine ; ou encore  $Li_{1-\xi}Al+Al$  à partir d'une solution de naphthalène, de lithium en excès, et de THF. Dans ce dernier cas, l'intérêt de laisser coexister avec l'alliage formé un peu de métal hôte de l'alliage est de favoriser  
35 thermodynamiquement le contrôle de l'activité du lithium lors de cycles de recharge successifs.

Un autre avantage important de la présente invention concerne les propriétés électrochimiques

remarquables observées avec les électrodes et les dispositifs réalisés avec des électrolytes polymères selon la présente invention. En effet, le procédé revendiqué permet la préparation d'alliages de structure généralement continues dont les propriétés mécaniques sont suffisantes après l'insertion au lithium pour qu'une fois mis en présence de l'électrolyte polymère toutes les parties de l'alliage demeurent en contact électronique. Ceci a pur effet de supprimer le besoin d'additifs de conduction électronique dans l'électrode, notamment le carbone, et d'améliorer les densités d'énergie volumique et massique. D'autre part, le contrôle de la morphologie de l'alliage avant l'insertion du lithium permet de localiser dans l'électrode des zones d'alliages plus ou moins denses et de doser les surfaces d'échanges ioniques entre les zones d'alliage et l'électrolyte polymère. Par exemple, le choix au départ de structures dendritiques (Al, Zn ou autres) ou encore de feuillards minces (Al, Mg ou autres) permettra l'obtention dans le premier cas des électrodes pouvant soutenir des densités de courant élevées et dans le deuxième cas, des électrodes minces de grandes surfaces et de grandes densités d'énergie volumique et massique. On croit que les propriétés électrochimiques remarquables de cyclage des électrodes obtenues en accolant des alliages réalisées selon l'invention avec un électrolyte polymère et décrites dans les exemples ci-après tiennent, en partie, aux viscosités élevées des électrolytes polymères qui défavorisent une pénétration importante de l'électrolyte entre les grains plus ou moins disloqués des zones d'alliages ce qui évite la formation de films isolants électroniques et par conséquent la perte du taux d'utilisation de l'électrode au cyclage : de plus l'électrolyte polymère agissant comme liant autour des zones d'alliage aggloméré empêche également la désagrégation de l'alliage au cyclage. Un autre facteur très favorable aux propriétés de cyclage des électrodes négatives selon la présente invention, est que les alliages formés peuvent contenir, au besoin, des zones du

métal hôte non réagi, par exemple d'aluminium ou d'aluminium $\alpha$  en présence de l'alliage électrochimiquement actif LiAl $\beta$ . Ceci favorise le contrôle de l'activité de l'alliage près de 380 mVvsLi° et s'avère tel qu'illustré dans les exemples ci-dessous très favorable à la préservation de la structure de l'électrode et au maintien des propriétés de cyclage.

Un avantage inhérent du procédé selon l'invention, est de permettre que les variations volumiques importantes se produisant dans la structure hôte lors de la formation de l'alliage se produisent avant que l'alliage ne soit mis en contact avec l'électrolyte et assemblée dans un générateur complet. Cet avantage devient évident si l'on réalise à titre d'exemple un générateur de grande surface à partir d'un feuillard d'aluminium et d'une électrode positive préposée à l'état déchargé on constate alors qu'à la première charge, un tel dispositif tombe rapidement en court-circuit par suite des variations dimensionnelles importants supérieures à 30% du feuillard lors de l'insertion du lithium. Ces variations de dimensions du feuillard provoquent inévitablement des court-circuits dans l'électrolyte, surtout lorsque ce dernier est constitué d'un mince film de polymère (100-10  $\mu$ ).

L'existence de solutions de lithium métallique, généralement sous forme radicalaire, se rapprochant de celles mises en oeuvre dans la présente invention est connue depuis plusieurs années. On peut se référer par exemple au livre "Electrons in Fluids" (The Nature of Metal-Amonia Solution), J.Jortner & N.R Kestner, Springer - Verlag, 1973. Selon la présente invention, il a été constaté toutefois que pour certaines compositions de telles solutions peuvent être obtenues avec des activités de lithium contrôlées et voisins de lithium métallique par exemple 200-400 mVvsLi° pour des solutions à base de naphthalène et de N,N,N'N'-tétraméthyl-1,2-éthane diamine ; pour des solutions à base de biphényle et de THF l'activité est stable à 380 mVvsLi°, enfin pour des

solutions à base de biphényle et de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,2-éthane diamine, l'activité du lithium se situe entre 200 et moins de 50 mVvsLi°. Il a été de plus démontré que de telles solutions peuvent servir d'agents de transfert du lithium pour la  
5 préparation à l'état chargé d'électrodes négatives à hautes activités de lithium < 400 mVvsLi° et possédant de morphologies contrôlées à partir d'une structure de départ. De plus, le choix préféré mais non limitatif de  
10 solutions riches en benzène et pauvres en composés aromatiques et en solvants polaires solvants des ions lithium et compatibles avec le lithium correspond à un procédé de fabrication peu coûteux et conduit à des alliages non passivés électrochimiquement.

15 L'invention n'est pas limitée aux métaux cités, aux composés aromatiques ou solvants polaires mentionnés, qui peuvent dans certains cas combiner les fonctions de solvatant du Li°, de délocalisant des électrons du métal ou de diluant en autant que la solution organique de  
20 lithium agit comme transporteur du Li°, qu'elle est réversible de façon à permettre l'homogénéisation de l'alliage et qu'elle permet le contrôle de l'activité du lithium dissous, préférentiellement à des valeurs à 600 mVvsLi°.

25 L'invention est illustrée sans caractère limitatif par les dessins annexés dans lesquels :

La FIGURE 1 est un schéma d'un générateur électrochimique utilisant une électrode négative selon la présente invention ;

30 La FIGURE 2 représente le diagramme de phases du système Li-Al ;

La FIGURE 3 représente une série de courbes illustrant l'allure des plateaux de décharge obtenus à 27°C et à 60 µA.

35 La FIGURE 4 est une représentation schématique d'une structure hôte constituée d'un feuillard métallique comprenant une couche plane de métal hôte sur les deux faces ;

La FIGURE 5 est une représentation schématique d'une structure hôte constituée d'un feillard métallique comprenant deux couches de métal hôte d'aspect dendritique ;

5 la FIGURE 6 est une représentation schématique d'une structure hôte constituée essentiellement du métal hôte dont les deux surfaces présentent des zones de métal hôte allié ;

10 la FIGURE 7 est une représentation schématique d'une structure hôte constituée essentiellement du métal hôte allié en profondeur pour préserver la structure du feillard ;

15 la FIGURE 8 est une représentation schématique de particules de métal hôte allié résultant de la désagrégation d'un feillard tel qu'illustré en FIGURE 7 ;

la FIGURE 9 est une représentation schématique de mélange de sphères, fibres et paillettes en métal hôte allié selon la présente invention à leur surface comme dans le cas de la FIGURE 6 ;

20 la FIGURE 10 est un graphique illustrant les propriétés de cyclage à 26°, 48° et 44°C d'un générateur selon l'invention ;

25 la FIGURE 11 est un autre graphique illustrant les plateaux de cyclages d'un générateur selon l'invention obtenue à 100°C ; et

la FIGURE 12 est un graphique illustrant le comportement d'anodes selon l'invention.

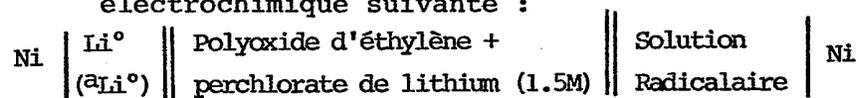
30 Les exemples mentionnés ci-dessous et illustrés sur les figures montrent comment le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté à la production d'électrodes minces destinées à des générateurs impliquant des grandes surfaces, généralement à électrolytes polymères et optimisés en vue de l'obtention de densités de courant élevées et de cycles de  
35 décharge-charge multiples et de densité d'énergie massique et volumique élevée.

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la dépendance de l'activité en lithium de solutions radicalaires par rapport à la nature et à la concentration de ses éléments constitutants.

- 5 a) soit une solution radicalaire dans son état final, contenant 0.1 M de naphthalène, 0.06 M de tétraméthyléthane diamine et du benzène, en présence d'une source de lithium métallique en excès.

10 L'activité du lithium de la solution radicalaire est mesurée précisément selon la chaîne électrochimique suivante :



15 où  $E(\text{volt}) = f \left( \log \frac{\text{aLi}^\circ \text{S}}{\text{aLi}^\circ} \right)$  et  $\text{aLi}^\circ = 1$

pour la solution radicalaire décrite le potentiel lu, après agitation et stabilisation ( $\approx 1$  hr.) est :  $E = 0.40$  Vvs  $\text{Li}^\circ$ .

- 20 b) La solution radicalaire est constituée de 0.03 M de naphthalène, 0.06 M de tétraméthyl éthane diamine et benzène, en présence d'une source de lithium métallique en excès. Le potentiel lu après agitation et stabilisation est :
- 25  $E = 0.31$  V vs  $\text{Li}^\circ$ .

- c) La solution radicalaire est constituée de 0.005 M de biphényle, 0.01 M de tétraméthyl éthane diamine et de benzène en présence d'une source de lithium métallique en excès . Le potentiel lu après agitation et stabilisation est :
- 30  $E = 0.10$  vs  $\text{Li}^\circ$ .

- d) La solution radicalaire est constituée de 0.07 M de benzophénone, 1.0 M de tétrahydrofurane et de benzène en présence d'une source de lithium métallique en excès. Le potentiel lu après agitation et stabilisation est :
- 35  $E = 1.40$  V vs  $\text{Li}^\circ$ .

Il apparaît donc possible de contrôler l'activité du lithium à partir de la nature, des rapports

relatifs et des concentrations des éléments constitutifs des solutions radicalaires. Un large domaine d'activité de lithium est accessible ( $0 < a_{Li} < 1.5 \text{ V vs Li}^\circ$ ). Le contrôle de l'activité du lithium a des voltages  $\leq 600 \text{ mV vs Li}^\circ$  est particulièrement intéressant pour la synthèse d'alliages à hautes activités de lithium qui lorsque utilisés dans des générateurs électrochimiques produisent des tensions de pile et des densités d'énergie élevées.

#### EXEMPLE 2

Un premier exemple d'électrode négative et de générateur réalisé selon l'invention est illustrée à la FIGURE 1 et obtenue de la manière suivante :

Une structure hôte d'aluminium la est préparée en déposant électrochimiquement sous forme de dendrites de formes nodulaires de l'aluminium lb sur un feuillard de cuivre lc pour une épaisseur totale d'aluminium d'environ  $25 \mu$ . Cette structure est ensuite plongée dans une solution organique de benzène de composition  $5 \times 10^{-3}$  molaire en naphthalène  $1.5 \times 10^{-2}$  molaire en tétraméthyl éthane diamine saturée en lithium sous forme radicalaire et en présence d'un excès de lithium métallique de façon à obtenir une activité de lithium de l'ordre de  $400 \text{ mV vs Li}^\circ$ .

Après environ 8 heures, la réaction de formation de l'alliage est complétée et l'alliage possède une activité correspondante à celle de la solution radicalaire. Le contrôle de l'activité de la solution radicalaire permet dans ce cas d'éviter une désagrégation de l'alliage d'aluminium qui aurait lieu si la phase  $\beta$  riche du diagramme de phase du système Al-Li était formée (voir FIGURE 2). Cet alliage qui a conservé la morphologie de l'aluminium de départ et dont la composition en lithium est d'environ  $10 \text{ C/cm}^2$  est ensuite mis en contact par transfert à  $80^\circ \text{C}$  avec un film d'électrolyte polymère ld qui comprend un copolymère de l'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène de composition suivant le rapport

$$\frac{OE}{OP} = \frac{95}{5}$$

et ayant une masse moléculaire d'environ 500 000. De tels copolymères de l'oxyde d'éthylène et leur mode d'élaboration et d'utilisation dans des générateurs électrochimiques sont décrits dans les demandes de brevets canadiens 429.314 et 429.315 de l'Hydro-Québec.

L'électrode positive est constituée de particules de  $\text{MoO}_2$  d'environ 15  $\mu$  et de noir d'acétylène lié par le polymère de l'électrolyte dans des rapports volumiques de (,30-,10-,60) et possède une capacité d'environ  $3.5 \text{ C/cm}^2$ . Le rapport 0/4Li entre l'oxygène du métal monomère du polymère et le sel de lithium  $\text{LiClO}_4$  est d'environ 12/1 pour l'ensemble du générateur et la surface totale du générateur, de  $3,9 \text{ cm}^2$ . La FIGURE 3 illustre bien l'allure des plateaux de décharge obtenus à  $27^\circ\text{C}$  et à  $60 \mu\text{A}$  et le maintien de l'allure des plateaux de décharge obtenus à  $27^\circ\text{C}$  et à  $60 \mu\text{A}$  et le maintien de la capacité observée en coulombs aux cycles de décharge identifiées D2, D5 et D15.

On constate que la forme dendritique de l'électrode négative permet l'obtention de courants relativement élevés à  $27^\circ\text{C}$  par suite de la surface d'échange importante entre l'alliage et l'électrolyte polymère alors que la bonne tenue au cyclage confirme le bon maintien du contact électronique entre les diverses parties de l'alliage et l'absence du phénomène d'isolation électrique de l'alliage par formation de films de passivation.

### EXEMPLE 3

Dans cet exemple l'électrode négative est obtenue à partir d'un feuillard d'aluminium d'environ  $300 \mu$  d'épaisseur qui est plongé environ 6 heures dans une solution  $1.4 \times 10^{-1}$  molaire en tétraméthyl éthane diamine et  $6 \times 10^{-2}$  molaire en naphthalène dans le benzène. Dans ce cas le contrôle de l'activité en lithium dans la solution et du temps de réaction permet la préservation de la forme initiale du feuillard puisque l'activité de la solution ne permet pas la formation de la phase  $\beta$ -riche et que de l'aluminium pur ou de phase  $\alpha$  non réagi demeure présent au centre de la structure (FIGURE 6). La capacité de

l'alliage formé superficiellement dans ces conditions est d'environ 70/cm. L'électrode est complétée en appliquant sur l'alliage de l'électrolyte polymère dissous dans un solvant tel le benzène et en laissant évaporer. La pile est complétée par un électrolyte copolymère de l'oxyde d'éthylène et des méthyl glycidyl éther  $\frac{OE}{MGE} = \frac{95}{5}$  de masse moléculaire d'environ 500.000 et possédant un rapport O/4Li:  $\approx 16/1$ , le sel de lithium étant  $LiClO_4$  et par une électrode positive et son collecteur d'acier inoxydable composée de  $MoO_2$ , de noir d'acétylène, de l'électrolyte polymère dans un rapport (,40 -, 10 -, 50) en volume dont la capacité est d'environ  $5C/cm^2$ . L'épaisseur de l'électrolyte est - 110  $\mu$  et la surface est de 5,6  $cm^2$ . Les propriétés de cyclage à 26, 48 et 55°C du générateur sont indiquées à la FIGURE 10 et apparaissent excellentes sur plus de 60 cycles successifs à des taux variant de C/70 à  $\approx C/20$ .

Bien que dans cet exemple l'alliage formé n'est utilisé électrochimiquement que sur une face, l'homme de l'art comprendra que cette technologie se prête aisément à la fabrication d'électrodes bi-faces permettant d'optimiser les densités d'énergie des générateurs et que d'autre part de l'aluminium non-réagie, ou encore l'aluminium présent au centre de la structure peut faciliter la collection de courant et l'assemblage de telles électrodes. De plus, cet exemple montre comment l'électrode ainsi réalisée de façon à permettre la coexistence de l'alliage formé avec une deuxième phase, ici l'aluminium non-réagie, s'avère favorable aux propriétés de cyclage en favorisant thermodynamiquement le contrôle de l'activité du lithium de l'électrolyte près de 380 mVvsLi° ce qui défavorise la formation de la phase  $\beta$ -riche lors de la recharge et assure ainsi l'intégrité physique de l'électrode.

#### EXEMPLE 4

Dans cet exemple la structure de départ est un feuillard mince d'aluminium de 25  $\mu$  et la solution

organique est de composition :  $9.0 \times 10^{-2}$  molaire en biphenyle et environ 1 molaire en THF dans le benzène. La réaction est poursuivie sur environ 100 heures et l'on observe la transformation du feuillard initial en alliage dont l'épaisseur finale d'environ  $40 \mu$  après conversion complète, l'activité en lithium de l'alliage mesurée selon l'exemple 1 est d'environ  $380 \text{ mVvsLi}^\circ$  sensiblement la même valeur que celle observée pour la solution. Cet exemple montre donc comment le contrôle de l'activité de l'activité de la solution organique permet la conservation de la forme du feuillard original en autant que l'activité ne permet pas la formation d'aluminium de phase  $\beta$ . Un générateur réalisé à partir de cet alliage de façon analogue à l'exemple 2, conduit sensiblement aux mêmes performances que celles de la FIGURE 3.

#### EXEMPLE 5

Dans cet exemple la structure de départ est un feuillard d'aluminium d'environ  $300 \mu$  qui est mis en contact avec une solution  $1.5 \times 10^{-2}$  molaire en tétraméthyl éthane diamine et  $6.5 \times 10^{-3}$  molaire en naphthalène durant 12 heures après quoi le lithium est d'abord retiré puis 1 heure plus tard l'alliage est également retiré et lavé. Ce traitement permet de contrôler la quantité d'alliage formé ( $\approx 20 \text{ C/cm}^2$ ) superficiellement et son homogénéité. Le générateur est ensuite assemblé en utilisant un électrolyte à base de polyoxyéthylène de masse moléculaire 5M qui est d'abord fusionné sur l'alliage vers  $90^\circ \text{C}$  puis mis en contact sur l'autre face avec une électrode positive composite formée de  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  ( $\approx 38 \mu \approx 2 \text{ C/cm}^2$ ), de noir d'acétylène et du polymère de l'électrolyte dans des rapports volumiques de (,40 -, 14 -, 45) et de son collecteur d'acier inoxydable. La surface du générateur est de  $3,9 \text{ cm}^2$ , le rapport 0/4 Li est de  $\approx 9/1$  pour  $\text{LiClO}_4$  et les courants de décharge et de charge d'environ  $100 \mu \text{ A/cm}^2$ . Les plateaux de décharge de ce générateur obtenus à  $100^\circ \text{C}$  sont illustrés à la FIGURE 11 pour les tests D1, D2, D15, D105. Sauf pour la première décharge dont la forme est typique des comportements de  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  et

dont la capacité est plus faible que prévu par suite d'une décharge partielle à l'assemblage les plateaux suivants sont remarquablement stables sur plus de 100 cycles de décharge profonde (>60%) et apparaissent contrôlés par l'électrode positive. Cet exemple illustre bien les avantages des électrodes réalisées selon l'invention dans des conditions de température relativement élevées.

#### EXEMPLE 6

Soit une solution radicalaire constituée par du lithium métallique en excès, du benzène en excès et des quantités limitées de biphényle et de tétraméthyl éthylène diamine. Les deux derniers constituants sont présents dans des rapports molaires de 3,5 et des concentrations tels que l'activité en lithium de la solution est comprise entre 100 et 200 mVvsLi°.

Un poids connu d'aluminium, sous forme de feuillard de 25  $\mu$  d'épaisseur par  $\approx 1$  cm<sup>2</sup> de surface est plongé dans la solution.

La réaction a lieu à température ambiante, pendant environ 20 heures. Le produit obtenu, lorsque la réaction est complétée est une poudre d'un alliage de lithium et d'aluminium composée de grains de forme cubique dont les dimensions moyennes sont approximativement 20  $\mu$  X 10  $\mu$  X 10  $\mu$ . Cette poudre est filtrée de la solution séchée puis pesée. Le gain de poids dû à la formation de l'alliage par rapport au poids initial de l'aluminium nous permet d'évaluer la stoechiométrie de l'alliage à environ  $\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ .

L'activité chimique en lithium de l'alliage mesurée selon la méthode décrite à l'exemple 1 est : 188 mVvsLi°, ce qui correspond à l'activité en lithium de la phase  $\beta$  (FIGURE 2) à la stoechiométrie de  $\text{Li}_{0.56}\text{Al}_{0.44}$  selon le diagramme activité composition publié par T.R. Jow et C.C. Liang (Journal of the Electrochemical Society 129, 7, p(1982) 1429-1434). L'obtention d'alliage à hautes activités en lithium, phase  $\beta$  riche, s'accompagne d'une augmentation de volume qui entraîne pour le cas décrit ici, une désagrégation du feuillard initial.

La détermination de la stoechiométrie de l'alliage par la mesure de l'activité chimique du lithium est en accord avec la détermination gravimétrique de la stoechiométrie de ce même alliage synthétisé.

5 Des poudres de granulométries prédéterminées par tamisage, diamètre des particules  $< 38 \mu$ , de Zn, Si et Ag sont plongées successivement dans la solution radicalaire. Après environ 24 heures de temps de réaction, les poudres produites sont filtrées de la solution, séchées puis  
10 pesées. On détermine les stoechiométries des alliages synthétisés qui sont :  $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}$ ,  $\text{Li}_{0.51}\text{Zn}_{0.49}$  et  $\text{Li}_{0.76}\text{Si}_{0.24}$ . Par la même technique que précédemment on mesure l'activité chimique de ces alliages et on obtient : 114 mV, 180 mV et 144 mV respectivement.

15 EXEMPLE 7

Les poudres des alliages  $\text{Li}_{0.56}\text{Al}_{0.44}$ ,  $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}$  et  $\text{Li}_{0.51}\text{Zn}_{0.49}$  décrites à l'exemple 6, sont utilisées pour réaliser des électrodes négatives composites selon la procédure décrite dans la demande de  
20 brevet canadien N° 406.358.

Ces électrodes négatives seront après leur élaboration assemblées avec un électrolyte polymère et une électrode positive de façon à former des générateurs électrochimiques complets. Ici l'électrolyte polymère est  
25 constitué d'une membrane élastomérique d'épaisseur comprise entre  $75 \mu$  et  $150 \mu$  formée d'un complexe de polyéther et de perchlorate de lithium ( $\text{POE-LiClO}_4$ ) dans un rapport O/Li = 8. L'électrode positive est soit un feillard d'environ  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur d'aluminium  
30 métallique ou un matériau composite à base de  $\text{MoO}_2$  ( $\approx 40\%V$ ), de noir de Shawinigan ( $\approx 10\%V$ ) et de complexe polyether- $\text{LiClO}_4$  ayant un O/li de 8.

a) 3 g de la poudre de l'alliage  $\text{Li}_{0.51}\text{Al}_{0.49}$  décrit à l'exemple 6, soit 67% en poids, et 1,5 g de noir de  
35 Shawinigan soit 33% en poids ont été intimement mélangés. De ce mélange 1,46 g a été prélevé et ajouté à 0.6 g de polyoxyde d'éthylène en solution

dans un solvant organique, puis la suspension a été homogénéisée avant d'être épanchée en film mince sur un support d'acier inoxydable. De cette anode on prélève 4 cm<sup>3</sup>;

- 5 b) on opère comme en (a) avec Li<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub> pyrométallurgique commercial (KBI).  
Deux générateurs ont été assemblés selon la procédure décrite, et les anodes déchargées à 100°C et 125 μA cm<sup>-2</sup>. Dans les deux cas, l'utilisation  
10 initiales du lithium des alliages est près de 58% à 60% des capacités théoriques. Le comportement de ces deux anodes est illustré et comparé à la FIGURE 12, où la courbe 1 est obtenue pour l'alliage de lithium aluminium décrit à l'exemple 6 et la courbe 2 est  
15 obtenue pour l'alliage de lithium aluminium commercial. Les potentiels des anodes sont mesurés par rapport à une électrode de référence au lithium,
- c) Une anode composite contenant dans les proportions suivantes, les divers constituants a été réalisée ;  
20 64% en poids de Li<sub>0.51</sub>Zn<sub>0.45</sub>, 9% en poids de noir de Shawinigan et 27% en poids de polyoxyde d'éthylène sous forme d'une solution 6% en poids dans le benzène. Après homogénéisation, on obtient une  
25 suspension qui est épanchée sur un feuillard d'acier inoxydable mince et qui après évaporation du benzène laisse un film d'environ 25 μm. On en prélève 4 cm<sup>2</sup>. Un générateur électrochimique est assemblé, l'électrode positive est ici à base de MoO<sub>2</sub>, tel que décrit précédemment.
- 30 L'anode est déchargée à 50°C et à 60 μA. Pour ces conditions 35% du lithium présent dans l'alliage est utilisé pour une tension de pile près de 1.3 à 1.4 volt.
- d) Une anode composite contenant 74% en poids de  
35 Li<sub>0.55</sub>Ag<sub>0.45</sub> et 26% en poids de polyoxyde d'éthylène a été élaborée de la façon décrite en (c). Un générateur électrochimique est assemblé, l'électrode

positive est ici aussi à base de  $\text{MoO}_2$ .

L'anode est déchargée à  $50^\circ\text{C}$  et à  $60 \mu\text{A}$ . Pour ces conditions 42% du lithium présent dans l'alliage est utilisé pour une tension de pile près de 1.5 volt.

5 EXEMPLE 8

La solution organique de l'exemple 6 possédant une activité inférieure à 200 mV est utilisé en présence d'une structure d'aluminium contenant un faible taux d'intermétalliques de  $\text{Al}_3\text{Ni}$  sous forme de fibres présentes dans l'aluminium. Dans ce cas malgré une activité en lithium élevée, la formation de  $\text{LiAl}$  de phase  $\beta$  riche n'entraîne pas la désagrégation de la structure grâce à la présence des fibres. Un essai en générateur analogue à celui de l'exemple 2 conduit à des performances équivalentes sauf pour le voltage de première décharge qui est plus élevé d'environ 175 mV.

Il va de soi que ces exemples sont destinés à illustrer les avantages de la présente invention mais ne sont pas limitatifs en ce qui concerne le choix des structures de départ, des compositions des solutions organiques, des éléments formant l'alliage et des électrolytes utilisés qui peuvent à titre d'exemples être dans certaines conditions, des liquides organiques ou des sels fondus fonctionnant à basses températures.

25

30

35

REVENDEICATIONS

- 1 - Méthode de préparation d'alliages métalliques  
contenant un métal alcalin ou alcalino-terreux ainsi  
5 qu'un métal hôte, caractérisé en ce que l'on prépare  
d'une part une solution organique active dudit métal  
alcalin ou alcalino-terreux, de même qu'une source  
dudit métal alcalin ou alcalino-terreux que l'on met  
en contact l'une avec l'autre, d'autre part, on  
10 prépare une structure métallique renfermant ledit  
métal hôte, on met en présence la structure  
métallique avec la solution organique laquelle est  
maintenue en contact avec la source de métal jusqu'à  
formation d'un alliage du métal hôte et du métal  
15 alcalin ou alcalino-terreux avec la structure  
métallique, et à ce que l'alliage possède une  
activité déterminée par celle de la solution  
organique ladite solution organique servant alors  
d'agent de transfert du métal alcalin ou  
20 alcalino-terreux vers la structure métallique hôte.
- 2 - Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce  
la préparation s'effectue à température ambiante.
- 3 - Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce  
que le métal alcalin ou alcalino-terreux est  
25 constitué par du lithium Li°.
- 4 - Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce  
que la solution organique renferme du lithium  
métallique, sous forme radicalaire.
- 5 - Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce  
30 que le métal hôte est susceptible de former des  
alliages, des intermétalliques, ou des solutions  
solides avec des métaux alcalins ou  
alcalino-terreux.
- 6 - Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce  
35 que la solution organique comprend un mélange de  
liquides incluant au moins un solvant aprotique  
polaire compatible avec le métal alcalin ou  
alcalino-terreux et solvatant des ions dudit métal

- alcalin ou alcalino-terreux, un composé à doubles liaisons conjuguées pouvant délocaliser les électrons dudit métal alcalin ou alcalino-terreux et un diluant organique liquide, compatible avec le
- 5 métal alcalin ou alcalino-terreux, ladite solution organique étant capable de contrôler l'activité dudit métal alcalin ou alcalino-terreux.
- 7 - Méthode selon la revendication 6, caractérisée en ce que la solution organique est capable de contrôler
- 10 l'activité dudit métal alcalin ou alcalino-terreux à des valeurs inférieures à 600 mVvsLi°.
- 8 - Méthode selon la revendication 6, caractérisée en ce que le solvant aprotique polaire est choisi dans le groupe constitué par les solvants éthers et les
- 15 solvants à base d'amines substituées.
- 9 - Méthode selon la revendication 8, caractérisée en ce que le solvant aprotique polaire est choisi dans le groupe constitué par le THF, le dioxolane, les glymes et les éthers couronnes.
- 20 10 - Méthode selon la revendication 8, caractérisée en ce que le solvant aprotique polaire est choisi dans le groupe constitué par la N,N,N',N' - tétraméthyl 1,2 -éthane diamine, la N,N,N',N',-tétraméthyl 1,3-propane diamine, et la N,N,N',N'',N'' pentaméthyl
- 25 diéthylène triamine.
- 11 - Méthode selon la revendication 6, caractérisée en ce que le composé à doubles liaisons conjuguées est choisi dans le groupe constitué par la naphthalène, le biphényle, l'anthracène et le benzophénone.
- 30 12 - Méthode selon la revendication 6, caractérisée en ce que le diluant organique est choisi dans le groupe constitué par le benzène, toluène, les alcanes et un mélange de ces derniers.
- 13 - Méthode selon la revendication 6, caractérisée en ce
- 35 que les rapports molaires des constituants de la solution organique sont les suivants :

- solvant aprotique polaire :  $10^{-5}$  à  $<1$   
 composé à doubles liaisons  
 conjuguées :  $10^{-5}$  à  $0,2$   
 diluant organique :  $<1$
- 5 14 - Méthode selon la revendication 13, caractérisée en ce que les rapports molaires sont les suivants :
- solvant aprotique polaire :  $10^{-3}$  à  $0,2$   
 composé à doubles liaisons  
 conjuguées :  $10^{-4}$  à  $0,1$   
 10 diluant organique :  $<1$
- 15 15 - Méthode selon la revendication 13, caractérisée en ce que le cas où la solution organique est constituée de THF ou de N,N,N',N',-tétraméthyl 1,2-éthane diamine, de naphthalène ou de biphényle et de benzène, le rapport molaire est le suivant :
- THF ou N,N,N',N',-tétraméthyl 1,2-  
 éthane diamine : environ  $9 \times 10^{-2}$   
 biphényle ou naphthalène : environ  $7 \times 10^{-2}$   
 benzène : environ  $0,84$ .
- 20 16 - Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la solution organique est à base de naphthalène ou de biphényle.
- 17 - Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la solution organique est à base de THF et de
- 25 N,N,N',N',-tétraméthyl-1,2-éthane diamine.
- 18 - Méthode selon la revendication 6, caractérisée en ce que la solution organique est riche en diluant inerte mais pauvre en composés aromatiques et en solvants aprotiques polaires solvatant des ions
- 30 lithium et compatibles avec le lithium.
- 19 - Méthode selon la revendication 18, caractérisée en ce que le diluant inerte est constitué par le benzène.
- 20 - Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le métal hôte est choisi dans le groupe
- 35 constitué par l'aluminium, le magnésium, le silicium, le zinc, le bore, le mercure, l'argent et leurs alliages.

- 21 - Méthode selon la revendication 20, caractérisée en ce que le métal hôte est constitué par l'aluminium.
- 22 - Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la solution organique est à base de benzène et contient du naphthalène ou du biphényle, de la N,N,N',N',-tétraméthyl-1,2-éthane diamine ou du THF, saturée en lithium sous forme radicalaire et renferme de plus un excès de lithium métallique.
- 23 - Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la solution organique est à base de benzène et contient du naphthalène ou du biphényle, de la N,N,N',N',-tétraméthyl-1,2-éthane diamine ou du THF, saturée en lithium sous forme radicalaire et renferme une quantité limitée de lithium métallique de façon à contrôler la proportion d'alliage formé.
- 24 - Méthode selon la revendication 4, caractérisée en ce que la solution organique renfermant du lithium métallique est en contact avec une source de lithium.
- 25 - Méthode de préparation d'électrodes métalliques alliées contenant un métal alcalin ou alcalino-terreux ainsi qu'un métal hôte, le tout en contact avec un électrolyte, caractérisée en ce que l'on prépare d'une part une solution organique active dudit métal alcalin ou alcalino-terreux, de même qu'une source dudit métal alcalin ou alcalino-terreux, que l'on met en contact l'une avec l'autre, d'autre part, on prépare une structure métallique renfermant ledit métal hôte, on met en présence la structure métallique avec la solution organique laquelle est maintenue en contact avec la source de métal jusqu'à formation d'un alliage du métal hôte et du métal alcalin ou alcalino-terreux avec la structure métallique, et à ce que l'alliage possède une activité déterminée par celle de la solution organique, ladite solution organique servant alors d'agent de transfert du métal alcalin

- ou alcalino-terreux vers la structure métallique hôte, et que l'on met l'alliage ainsi préparé en contact avec un électrolyte.
- 5 26 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que l'on met l'alliage en contact avec un électrolyte polymère.
- 27 - Méthode selon la revendication 26, caractérisée en ce que l'électrolyte polymère est constitué par des polyéthers.
- 10 28 - Méthode selon la revendication 26, caractérisée en ce que la mise en contact de l'alliage et de l'électrolyte polymère s'effectue de façon à définir dans ladite électrode des zones où l'alliage n'est pas pénétré par ledit polymère.
- 15 29 - Méthode selon les revendications 25,26 ou 27, caractérisée en ce que l'électrolyte est mis en contact avec l'alliage, à l'état fondu.
- 30 - Méthode selon les revendications 26 ou 27, caractérisée en ce que l'électrolyte est mis en contact avec l'alliage à l'état de solution, ladite solution étant compatible avec l'alliage.
- 20 31 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que l'électrode métallique obtenue possède une morphologie prédéterminée, et que pour ce faire, la structure métallique de départ est constituée de façon à ce qu'elle soit un précurseur de la morphologie finale de ladite électrode qui sera favorable à la réalisation d'électrodes en films minces.
- 25 32 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que le métal alcalin ou alcalino-terreux est constitué par du lithium  $\text{Li}^\circ$ .
- 33 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que la solution organique renferme du lithium métallique, sous forme radicalaire.
- 35 34 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que le métal hôte est susceptible de former des

alliages, des intermétalliques, ou des solutions solides avec des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

- 5 35 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que la solution organique comprend un mélange de liquides incluant au moins un solvant aprotique polaire compatible avec le métal alcalin ou alcalino-terreux et solvatant des ions dudit métal alcalin ou alcalino-terreux, un composé à doubles liaisons conjuguées pouvant délocaliser les électrons dudit métal alcalin ou alcalino-terreux et un diluant organique liquide compatible, ladite solution organique étant capable de contrôler l'activité dudit métal alcalin ou alcalino-terreux.
- 10 36 - Méthode selon la revendication 35, caractérisée en ce que la solution organique est capable de contrôler l'activité dudit métal alcalin ou alcalino-terreux à des valeurs inférieures à 600 mVvsLi°.
- 15 37 - Méthode selon la revendication 35, caractérisée en ce que le solvant aprotique polaire est choisi dans le groupe constitué par des solvants éthers et les solvants à base d'amines substituées.
- 20 38 - Méthode selon la revendication 37, caractérisée en ce que le solvant aprotique polaire est choisi dans le groupe constitué par le THF, le dioxolane, les glymes et les éthers couronnes.
- 25 39 - Méthode selon la revendication 37, caractérisée en ce que le solvant aprotique polaire est choisi dans le groupe constitué par la N,N,N',N'-tétraméthyl 1,2-éthane diamine, la N,N,N',N'-tétraméthyl 1,3-propane diamine, et la N,N,N'',N'' pentaméthyl diéthylène triamine.
- 30 40 - Méthode selon la revendication 35, caractérisée en ce que le composé à doubles liaisons conjuguées est choisi dans le groupe constitué par la naphthalène et le biphenyle.
- 35

- 41 - Méthode selon la revendication 35, caractérisée en ce que le diluant organique compatible est choisi dans le groupe constitué par le benzène, le toluène, les alcanes et un mélange de ces derniers.
- 5 42 - Méthode selon la revendication 35, caractérisée en ce que les rapports molaires des constituants de la solution organique sont les suivants :
- |    |                            |   |                 |
|----|----------------------------|---|-----------------|
|    | solvant aprotique polaire  | : | $10^{-5}$ à <1  |
|    | composé à doubles liaisons |   |                 |
| 10 | conjuguées                 | : | $10^{-5}$ à 0,2 |
|    | diluant organique          | : | <1              |
- 43 - Méthode selon la revendication 42, caractérisée en ce que les rapports molaires sont les suivants :
- |    |                            |   |                 |
|----|----------------------------|---|-----------------|
|    | solvant aprotique polaire  | : | $10^{-3}$ à 0,2 |
| 15 | composé à doubles liaisons |   |                 |
|    | conjuguées                 | : | $10^{-4}$ à 0,1 |
|    | diluant organique          | : | <1              |
- 44 - Méthode selon la revendication 42, caractérisée en ce que dans le cas où la solution organique est constituée de THF ou de N,N,N',N'-tétraméthyl 1,2-éthane diamine, de naphthalène ou de biphényle, et de benzène, le rapport molaire est le suivant :
- |    |                                   |   |                            |
|----|-----------------------------------|---|----------------------------|
|    | THF ou N,N,N',N'-tétraméthyl 1,2- |   |                            |
|    | éthane diamine                    | : | environ $9 \times 10^{-2}$ |
| 25 | biphényle ou naphthalène          | : | environ $7 \times 10^{-2}$ |
|    | benzène                           | : | environ 0,84               |
- 45 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que la solution organique est à base de naphthalène ou de biphényle.
- 30 46 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que la solution organique est à base de THF et de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,2-éthane diamine.
- 35 47 - Méthode selon la revendication 35, caractérisée en ce que la solution organique est riche en diluant inerte mais pauvre en composés aromatiques et en solvants aprotiques polaires solvatant des ions lithium et compatibles avec le lithium, ce qui permet d'obtenir des électrodes peu passivées électrochimiquement.

- 48 - Méthode selon la revendication 47, caractérisée en ce que le diluant inerte est constitué par le benzène.
- 5 49 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que le métal hôte est choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, le magnésium, le silicium, le zinc, le bore, le mercure, l'argent et leurs alliages.
- 10 50 - Méthode selon la revendication 49, caractérisée en ce que le métal hôte est constitué par l'aluminium.
- 51 - Méthode selon la revendication 50, caractérisée en ce que la solution organique comprend du lithium et est en contact avec une source de lithium.
- 15 52 - Méthode selon la revendication 51, caractérisée en ce que, après la mise en forme de la structure hôte, on effectue des traitements superficiels de cette dernière.
- 20 53 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que les traitements superficiels s'effectuent par formation de solutions solides de lithium dans l'aluminium  $Li_{\xi} Al$  où  $\xi$  correspond à quelques pourcents de Li relativement à l'aluminium.
- 25 54 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que la structure métallique renfermant ledit métal hôte est constitué par un feuillard métallique comprenant une couche plane de métal hôte.
- 55 - Méthode selon la revendication 54, caractérisée en ce que le feuillard métallique est choisi parmi le cuivre, le molybdène et le nickel.
- 30 56 - Méthode selon la revendication 55, caractérisée en ce que la couche plane de métal hôte comprend l'aluminium.
- 35 57 - Méthode selon la revendication 54, 55 ou 56, caractérisée en ce que l'épaisseur du feuillard métallique varie entre environ  $1\mu$  et  $25\mu$ , tandis que l'épaisseur de la couche de métal hôte varie entre environ  $5\mu$  et  $50\mu$ .

- 58 - Méthode selon la revendication 54, 55 ou 56, caractérisée en ce que l'épaisseur du feuillard métallique varie entre environ  $1\mu$  et  $25\mu$ , tandis que l'épaisseur de la couche de métal hôte se situe à environ  $25\mu$ .
- 59 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que la structure métallique renfermant ledit métal hôte est constitué par un feuillard métallique comprenant une couche de métal hôte qui présente un aspect dendritique.
- 60 - Méthode selon la revendication 59, caractérisée en ce que le feuillard métallique est choisi parmi le cuivre, le molybdène et le nickel.
- 61 - Méthode selon la revendication 60, caractérisée en ce que la couche dendritique de métal hôte est en aluminium.
- 62 - Méthode selon la revendication 59,60 ou 61, caractérisée en ce que l'épaisseur totale de la couche dendritique de métal hôte varie entre environ  $5\mu$  et  $50\mu$ .
- 63 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que la structure métallique renfermant ledit métal hôte est essentiellement constitué par un feuillard du métal hôte.
- 64 - Méthode selon la revendication 63, caractérisée en ce que la structure métallique est constitué par un feuillard d'aluminium.
- 65 - Méthode selon la revendication 64, caractérisée en ce que le feuillard d'aluminium a une épaisseur variant entre environ  $1\mu$  et  $200\mu$ , et que l'on laisse la réaction se poursuivre de façon à obtenir une électrode entièrement convertie.
- 66 - Méthode selon la revendication 64, caractérisée en ce que le feuillard d'aluminium a une épaisseur variant entre environ  $5\mu$  et  $500\mu$ , et qu'on laisse la réaction se poursuivre de façon à ce que le feuillard présente une ou deux faces alliées et une zone non réagie, et à maintenir une co-existence

entre l'alliage formé et la structure hôte non réagit.

- 5 67 - Méthode selon la revendication 66, caractérisée en ce que le feuillard d'aluminium a une épaisseur variant entre environ 50 $\mu$  et 300 $\mu$ .
- 10 68 - Méthode selon la revendication 65, caractérisée en ce qu'un feuillard à hautes activités en lithium complètement allié, se désagrège en particules d'alliages lesquelles sont ensuite mises en contact avec l'électrolyte pour former l'électrode.
- 15 69 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que la structure hôte est constituée par un mélange de sphères, fibres ou paillettes du métal hôte que l'on met en contact avec la solution organique et obtient des sphères, fibres ou paillettes d'alliages que l'on traite avec l'électrolyte.
- 20 70 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que les sphères, fibres ou paillettes de métal hôte ne dépassent pas 50 $\mu$  pour une de ses dimensions et que l'on forme des films alliages sur ces particules.
- 25 71 - Méthode selon la revendication 69, caractérisée en ce que la structure hôte est constituée de particules de Al, Mg, Si, Zn en forme de sphères, de paillettes, ou de fibres de granulométrie préalablement choisies de façon à former des alliages de lithium aux stoechiométries voisines de LiAl, Li<sub>0,9</sub>Mg, Li<sub>3,5</sub>Si, LiZn à partir d'une solution radicalaire de ce métal.
- 30 72 - Méthode selon la revendication 25, caractérisée en ce que la solution organique est à base de benzène et contient du naphthalène ou du biphenyle, de la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,2-éthane diamine ou du THF, saturée en lithium sous forme radicalaire et renferme de plus un excès de lithium métallique.
- 35 73 - Méthode selon la revendication 72, caractérisée en ce que la solution organique est à base de benzène

et contient du naphthalène ou du biphényle, de la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,2-éthane diamine ou du THF, saturée en lithium sous forme radicalaire et renferme une quantité limitée de lithium.

- 5 74 - Méthode selon la revendication 33, caractérisée en ce que la solution organique renfermant du lithium métallique est en contact avec une source de lithium.
- 10 75 - Méthode selon la revendication 32, caractérisée en ce que la solution organique est à base de naphthalène dans laquelle l'activité du lithium métallique se situe entre environ 200 et environ 400 mVvsLi°.
- 15 76 - Méthode selon la revendication 32, caractérisée en ce que la solution organique est à base de biphényle dans laquelle l'activité du lithium métallique se situe entre environ 200 et environ 80 mVvsLi°.
- 20 77 - Electrode métallique constituée par une structure en un métal hôte lequel est allié avec un métal alcalin ou alcalino-terreux pour former un alliage, ladite structure en un métal hôte allié étant mise en contact avec un électrolyte dans des conditions où il y a parfait contact électronique dans toutes les parties de l'alliage, ladite électrode étant libre d'isolation par encapsulation, de formation de films non conducteurs électroniques à la surface de l'alliage et de pénétration complète de l'électrolyte à l'intérieur de zones alliées.
- 25 78 - Electrode selon la revendication 77, caractérisée en ce que l'électrolyte est constitué par un polymère.
- 30 79 - Electrode selon la revendication 78, caractérisée en ce que le polymère est un polyéther.
- 80 - Electrode selon la revendication 77, caractérisée en ce que le métal hôte est choisi parmi l'aluminium, le magnésium, le silicium, le zinc, le bore, le mercure, l'argent et leurs alliages.
- 35 81 - Electrode selon la revendication 80, caractérisée en ce que le métal hôte est l'aluminium.

- 82 - Electrode selon la revendication 80, caractérisée en ce que l'alliage coexiste avec du métal hôte non réagi de façon à contrôler thermodynamiquement l'activité de l'alliage dans l'électrode.
- 5 83 - Electrode selon la revendication 80, caractérisée en ce que le métal alcalin ou alcalino-terreux est le lithium Li°.
- 84 - Electrode selon la revendication 80, caractérisée en ce que la structure en un métal hôte est constituée par un feuillard métallique comprenant une couche plane de métal hôte.
- 10 85 - Electrode selon la revendication 84, caractérisée en ce que le feuillard métallique est choisi parmi le cuivre, le molybdène et le nickel.
- 15 86 - Electrode selon la revendication 85, caractérisée en ce que l'aluminium est au moins en partie alliée avec le lithium.
- 87 - Electrode selon la revendication 85 ou 86 caractérisée en ce que l'épaisseur du feuillard métallique varie entre environ  $1\mu$  et  $25\mu$ , tandis que l'épaisseur de la couche de métal hôte varie entre environ  $5\mu$  et  $50\mu$ .
- 20 88 - Electrode selon la revendication 85 ou 86 caractérisée en ce que l'épaisseur du feuillard métallique varie entre environ  $1\mu$  et  $25\mu$ , tandis que l'épaisseur de la couche de métal hôte se situe à environ  $25\mu$ .
- 25 89 - Electrode selon la revendication 84, caractérisée en ce que la structure métallique renfermant ledit métal hôte est constitué par un feuillard métallique comprenant une couche de métal hôte qui présente un aspect dendritique, laquelle couche est au moins en partie alliée avec le métal alcalin ou alcalino-terreux.
- 30 90 - Electrode selon la revendication 89, caractérisée en ce que le feuillard métallique est choisi parmi le cuivre, le molybdène, le nickel, l'aluminium et le magnésium.
- 35

- 91 - Electrode selon la revendication 90, caractérisée en ce que la couche dendritique de métal hôte est en aluminium.
- 5 92 - Electrode selon la revendication 89, 90 ou 91, caractérisée en ce que l'épaisseur totale de la couche dendritique de métal hôte varie entre environ  $5\mu$  et  $50\mu$ .
- 10 93 - Electrode selon la revendication 84, caractérisée en ce que la structure métallique renfermant ledit métal hôte est essentiellement constitué par un feuillard de métal hôte.
- 94 - Electrode selon la revendication 93, caractérisée en ce que la structure métallique est constitué par un feuillard d'aluminium.
- 15 95 - Electrode selon la revendication 94, caractérisée en ce que le feuillard d'aluminium a une épaisseur variant entre environ 1 et  $200\mu$ , et qu'il est entièrement convertie.
- 20 96 - Electrode selon la revendication 94, caractérisée en ce que le feuillard d'aluminium a une épaisseur variant entre environ  $5\mu$  et  $500\mu$ , et qu'il présente une ou deux faces alliées et une zone non réagie, de façon à maintenir une co-existence entre l'alliage formé et la structure hôte non réagie.
- 25 97 - Electrode selon la revendication 96, caractérisée en ce que le feuillard d'aluminium a une épaisseur variant entre  $50\mu$  et  $300\mu$
- 30 98 - Electrode selon la revendication 77, caractérisée en ce qu'elle est constituée de particules d'alliages lesquelles sont ensuite mis en contact avec l'électrolyte pour former l'électrode.
- 35 99 - Electrode selon la revendication 77, caractérisée en ce que la structure hôte est constituée de sphères, fibres ou paillettes d'alliage en contact avec l'électrolyte.
- 100 - Electrode selon la revendication 77, caractérisée en ce que les sphères, fibres ou paillettes de métal hôte ne dépassent pas  $50\mu$ , pour une de leurs

dimensions sur lesquelles des films d'alliage sont formés.

- 5 101 - Electrode selon la revendication 99, caractérisée en ce que la structure hôte est constituée de particules de Al, Mg, Si, Zn en forme de sphères, de paillettes, ou de fibres alliées au lithium aux stoechiométries voisines de LiAl, Li<sub>0,9</sub>Mg, Li<sub>3,5</sub>Si, LiZn.
- 10 102 - Générateur électrochimique à grande densité d'énergie caractérisé en ce que l'une des électrodes est telle que définie selon les revendications 77, 78 ou 79.
- 15 103 - Générateur électrochimique à grande densité d'énergie caractérisé en ce que l'une des électrodes est telle que définie selon les revendications 80, 81 ou 82.
- 20 104 - Générateur électrochimique à grande densité d'énergie caractérisé en ce que l'une des électrodes est telle que définie selon les revendications 83, 84 ou 85.
- 25 105 - Générateur électrochimique à grande densité d'énergie caractérisé en ce que l'une des électrodes est telle que définie selon les revendications 89, 90 ou 91.
- 30 106 - Générateur électrochimique à grande densité d'énergie caractérisé en ce que l'une des électrodes est telle que définie selon les revendications 93, 94 ou 95.
- 35 107 - Générateur électrochimique à grande densité d'énergie caractérisé en ce que l'une des électrodes est telle que définie selon les revendications 96, 97 ou 98.
- 108 - Générateur électrochimique à grande densité d'énergie caractérisé en ce que l'une des électrodes est telle que définie selon les revendications 99, 100 ou 101.
- 109 - Générateur électrochimique à grande densité d'énergie, caractérisé en ce que l'électrode

négative est telle que définie selon la revendication 78, élaborée en un film mince d'environ 1 à 300 $\mu$ .

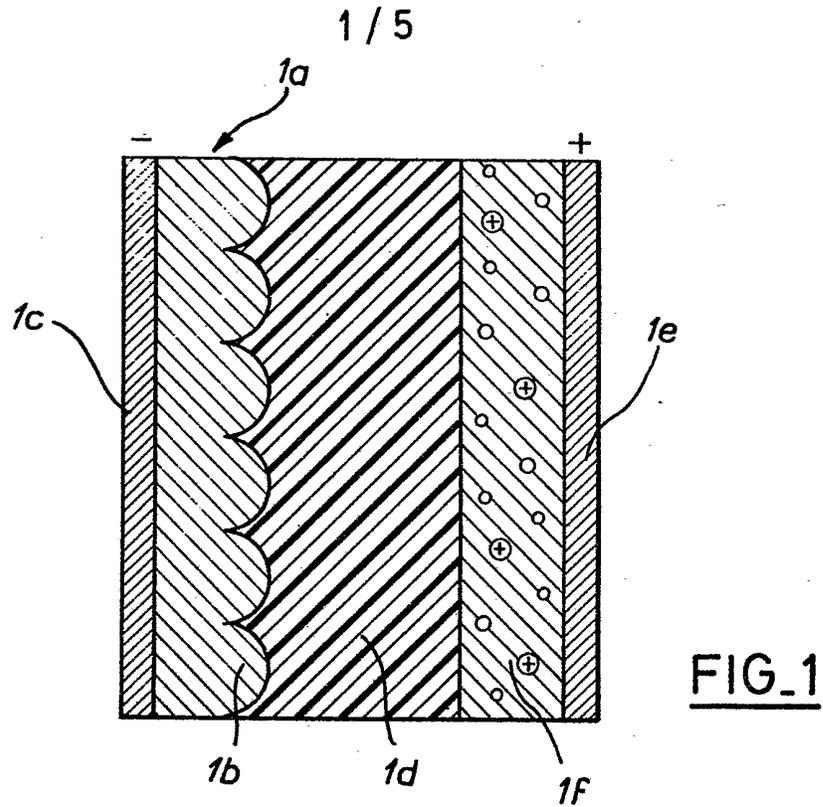
- 5 110 - Générateur électrochimique selon la revendication 109, caractérisé en ce que l'électrode positive est constituée d'un matériau choisi parmi  $TiS_2$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $MoO_2$ ,  $NiPS_3$ ,  $FePS_3$ , laquelle est en contact avec l'électrolyte.
- 10 111 - Générateur électrochimique selon la revendication 110, caractérisé en ce que l'électrolyte est constitué d'un polyéther et d'un sel.
- 112 - Générateur électrochimique selon la revendication 110, caractérisé en ce que l'électrolyte est constitué d'un solvant organique et d'un sel.
- 15 113 - Générateur électrochimique selon la revendication 110, caractérisé en ce que l'électrolyte est constitué d'un sel fondu à basse température.

20

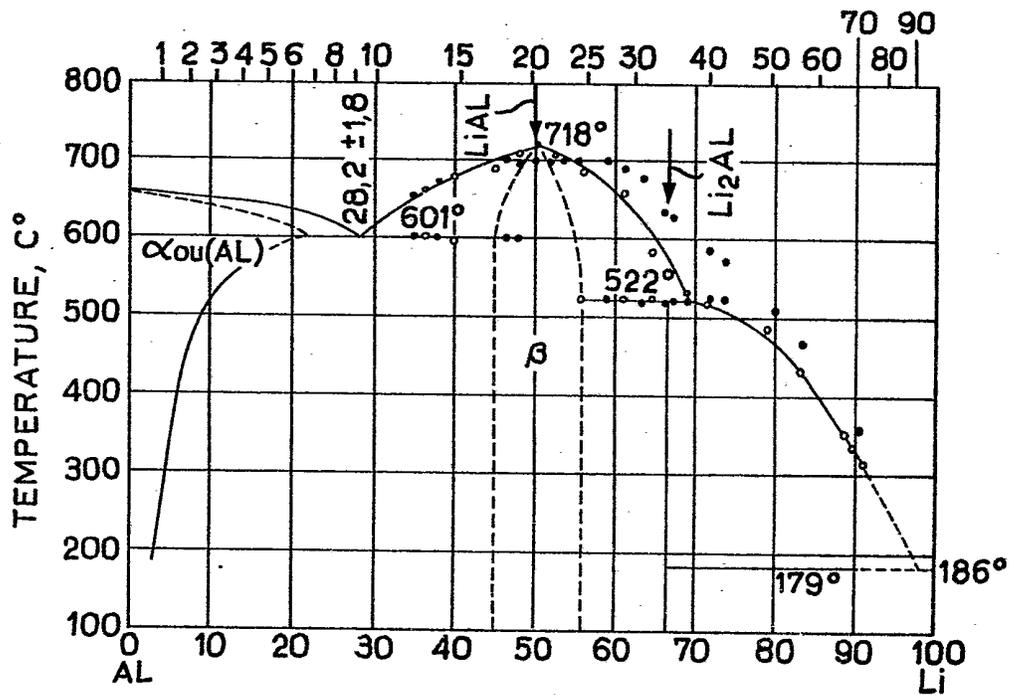
25

30

35



**FIG. 1**



**FIG. 2**

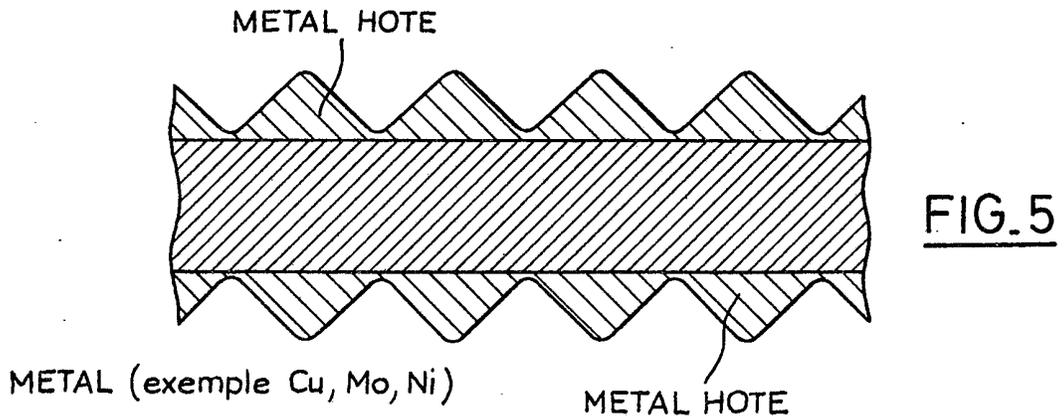
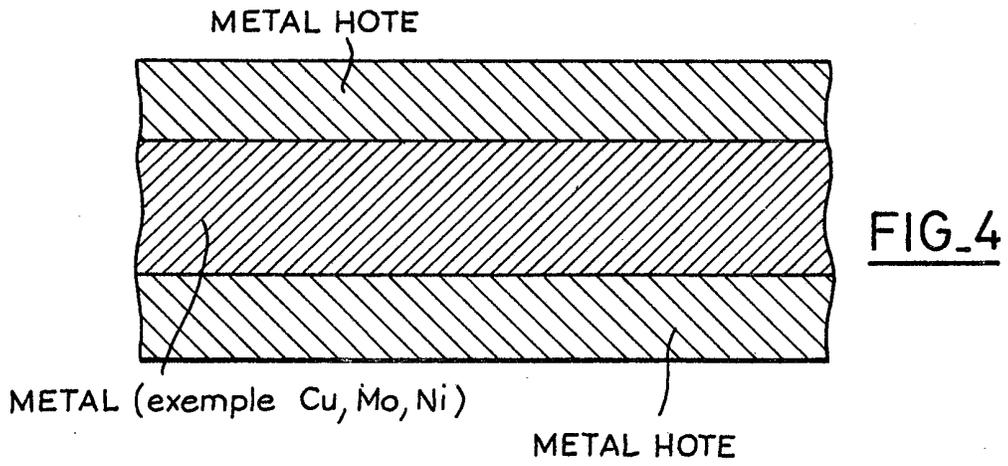
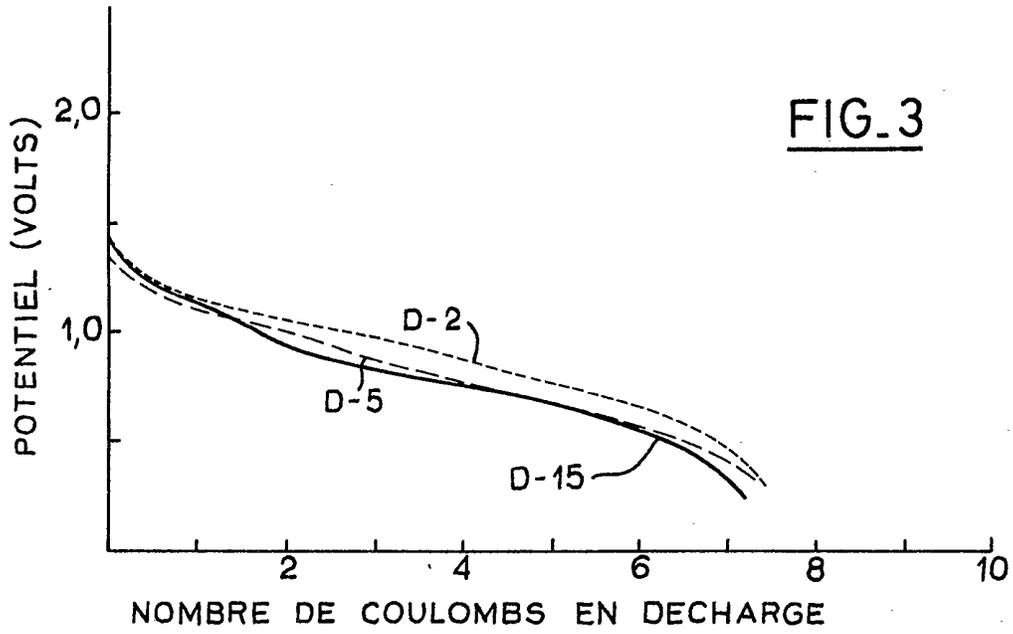


FIG. 6

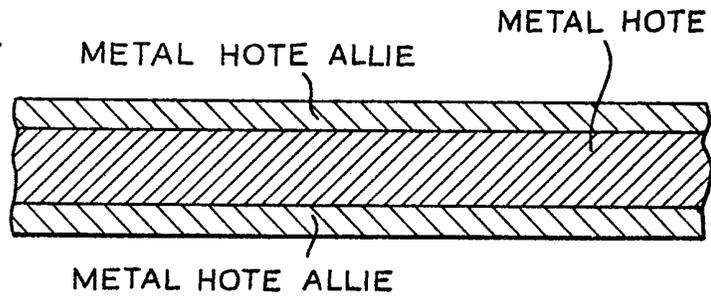


FIG. 7

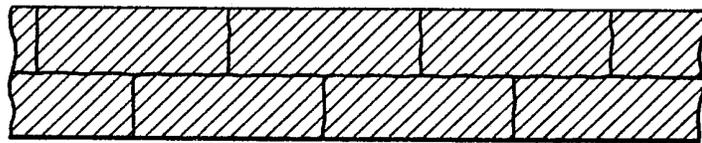
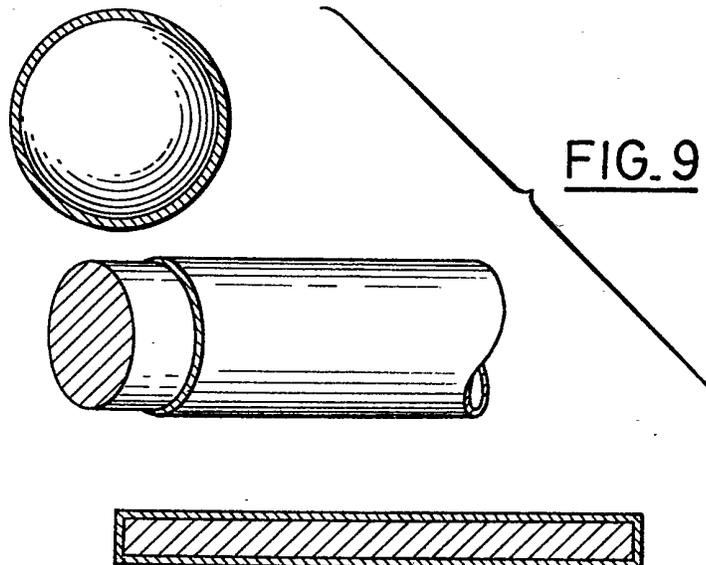


FIG. 8



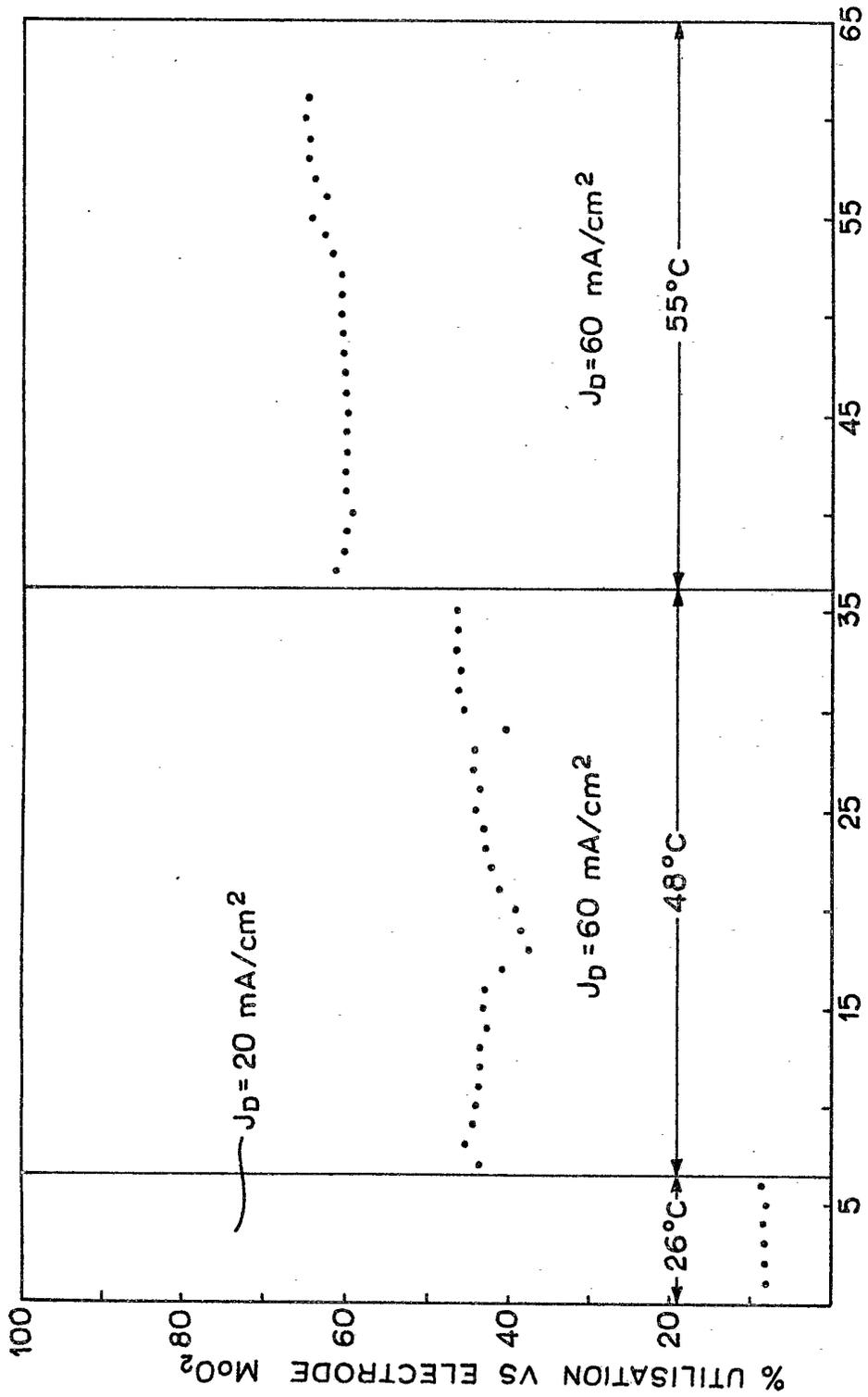
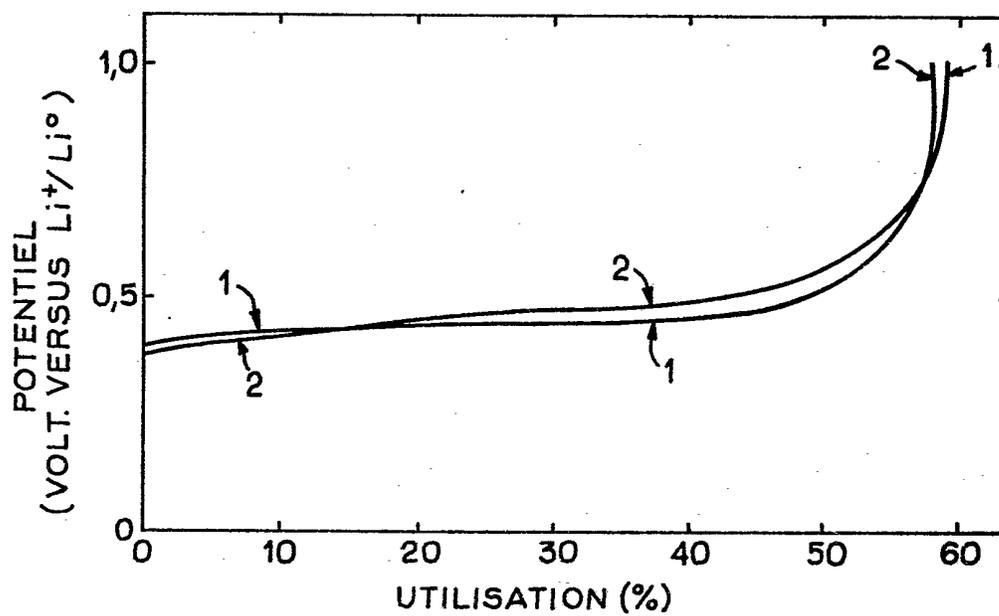
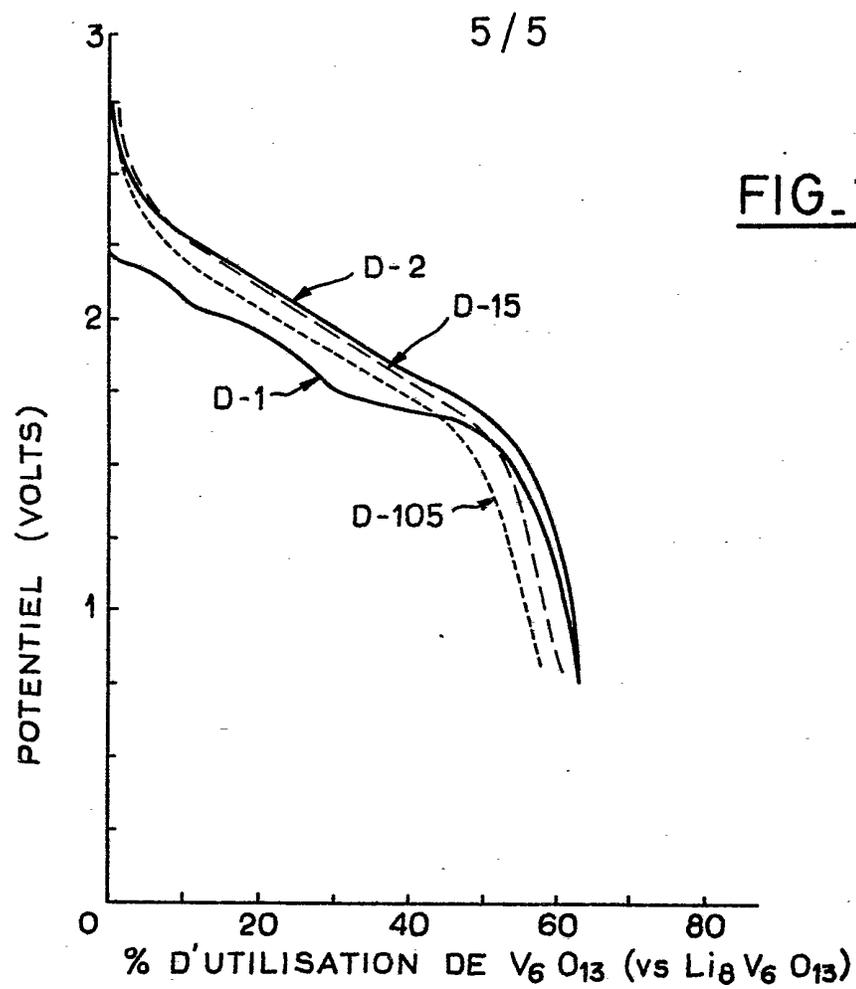


FIG.10

NOMBRE DE CYCLES

**FIG. 12**