

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 641 902**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **88 17172**

⑤1 Int Cl<sup>5</sup> : H 01 M 10/26.

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

②2 Date de dépôt : 26 décembre 1988.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 29 du 20 juillet 1990.

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

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA RE-  
CHERCHE SCIENTIFIQUE, Etablissement public à carac-  
tère scientifique et technique. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : André Hamwi ; Rachid Yazami.

⑦3 Titulaire(s) :

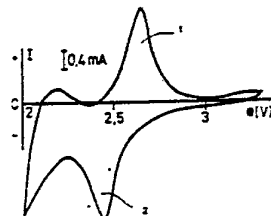
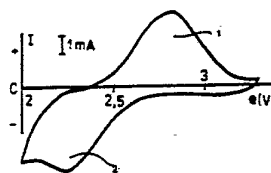
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Yvette Sueur.

⑤4 Batterie rechargeable à électrolyte solide polymère.

⑤7 La présente invention concerne une batterie rechargeable  
à électrolyte solide.

La batterie selon l'invention comporte un électrolyte solide  
polymère, une anode constituée par une source de lithium et  
une cathode comportant un matériau récepteur de lithium. Le  
matériau récepteur de lithium est un composé répondant à la  
formule  $C_xM_y$ , M étant choisi parmi I, Cl, Br, Re, W, Mo, B, et  
 $0,3 \leq x \leq 0,9$ ,  $0,02 \leq y \leq 0,06$ , la structure de ce matériau étant  
telle que les atomes de carbone forment des hexagones plans.

La batterie selon l'invention présente une capacité  
améliorée.



FR 2 641 902 - A1

La présente invention concerne un matériau de cathode pour batterie rechargeable à électrolyte solide, et les batteries rechargeables comportant ledit matériau comme matériau de cathode. Elle a été faite au Laboratoire de Chimie des Solides de l'Université de  
05 Clermont-Ferrand II et au Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie du Solide de l'ENSEEG de Grenoble, tous deux laboratoires associés au Centre National de la Recherche Scientifique.

La mise au point de batteries à électrolyte solide a constitué un grand progrès dans le domaine des batteries rechargeables. Les batteries  
10 au lithium à électrolyte solide constituent une classe particulièrement intéressante de batteries rechargeables.

Une telle batterie comporte deux électrodes au lithium réversibles, l'une agissant comme source d'ions lithium pendant la décharge, l'autre comme récepteur d'ions lithium, les deux étant séparées par un film  
15 mince d'électrolyte polymère agissant comme un support d'ions lithium. Le processus est inversé durant la recharge.

Dans les batteries connues, la source de lithium peut être une feuille de lithium métallique (ou d'alliage de lithium), une structure d'insertion d'ion lithium à faible potentiel (par exemple  $\text{VO}_2$ ) ou un  
20 polymère conjugué n-dopé au lithium. Le récepteur est habituellement un composé d'insertion d'ion lithium ( $\text{TiS}_2$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{MoO}_2$ , etc), un composé de métal de transition réductible par le lithium (par exemple  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{NiS}_2$ ) ou un polymère conjugué p-dopé. Le support d'ion lithium est obtenu en dissolvant un sel de lithium (par exemple  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )  
25 dans un polymère aprotique solvatant tel qu'un polyoxyde d'éthylène.

De telles batteries ont des performances intéressantes. Toutefois leur capacité est insuffisante. Ainsi, pour une batterie comportant  $\text{TiS}_2$ , la capacité calculée est de l'ordre de 200 A.h/kg, pour une batterie

comportant V6013, elle est de l'ordre de 300 A.h/kg.

Par ailleurs, divers composés d'insertion d'ions lithium sont connus comme matériau de cathode dans des piles non rechargeables.

Ainsi, on connaît des piles au lithium à électrolyte solide, dans  
05 lesquelles le matériau de cathode est un fluorure de carbone C<sub>F<sub>x</sub></sub> obtenu par action de fluor sur du graphite, à une température de l'ordre de 350 à 650°C. Un tel matériau de cathode convient pour des piles. Toutefois la réversibilité de l'insertion d'ions lithium dans un tel matériau est pratiquement nulle et il n'est pas possible de l'utiliser dans des  
10 batteries rechargeables.

En outre, l'utilisation comme matériau de cathode de fluorures de carbone obtenus à température ambiante a été décrite, d'une part, dans des piles à électrolyte solide polymère, d'autre part, dans un système électrochimique à électrolyte liquide (carbonate de propylène). La  
15 réversibilité de l'insertion des ions lithium s'est révélée très mauvaise dans le système liquide. En fait, la liaison C-F des fluorures de graphite obtenus à basse température a un caractère ionique partiel, ce qui facilite la formation de LiF entre les plans graphitiques lors de la décharge, selon le schéma  $\text{Li}^+ + \text{F}^- \longrightarrow \text{LiF}$

20 Pendant la décharge, la réaction de dissociation:  $\text{LiF} \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{F}^-$ , devrait avoir lieu.

En fait, il y a formation de LiF qui précipite. Le solvant contribue à entraîner LiF formé à l'extérieur des zones électrochimiquement actives, notamment hors de l'électrolyte, par dissolution et nucléation.

25 Les présents inventeurs ont maintenant découvert que, contrairement aux systèmes liquides, les systèmes électrochimiques à électrolyte solide permettaient une bonne réversibilité de l'insertion d'ions lithium dans un matériau constitué par un fluorure de graphite

obtenu à température ambiante et ils ont mis au point une nouvelle batterie rechargeable à électrolyte solide.

La présente invention a pour objet une batterie comportant un électrolyte solide polymère, une anode constituée par une source de lithium et une cathode comportant un matériau récepteur de lithium, caractérisée en ce que le matériau récepteur de lithium est un composé répondant à la formule  $CF_xM_y$ , M étant choisi parmi I, Cl, Br, Re, W, Mo, B, et  $0,3 \leq x \leq 0,9$ ,  $0,02 \leq y \leq 0,06$ , la structure de ce matériau étant telle que les atomes de carbone forment des hexagones plans.

Les composés utilisables comme matériaux récepteurs sont obtenus à température ambiante, par réaction de graphite avec du fluor gazeux  $F_2$ , en présence d'un mélange  $HF + MF_n$  comme catalyseur (n représentant la valence de l'élément M). Le catalyseur diminue la barrière d'énergie de formation des liaisons C-F.

Comme composés  $MF_n$  utilisables dans la présente invention, on peut citer  $IF_7$ ,  $IF_5$ ,  $ClF_3$ ,  $BrF_5$ ,  $BF_3$ ,  $ReF_6$ ,  $ReF_7$ ,  $WF_6$ ,  $MoF_6$ .

Les composés particulièrement préférés sont  $IF_7$ ,  $IF_5$ ,  $ClF_3$ ,  $BrF_5$ ,  $BF_3$  et  $ReF_7$ . Parmi eux,  $IF_7$  et  $IF_5$  permettent d'obtenir le taux de fluor le plus élevé dans le composé  $CF_xM_y$ .

La synthèse à température ambiante des composés  $CF_xM_y$  tels que définis ci-dessus, est décrite notamment dans Synthetic Metals, Vol.26 (1988) p.89 (A. Hamwi, M. Daoud, J.C. Cousseins).

L'électrolyte utilisé dans la batterie selon l'invention est un électrolyte solide polymère. Comme polymère solide, on peut utiliser par exemple des composés chimiquement inertes tels que décrits notamment dans le brevet européen 13199 et le brevet français déposé le 15/06/1983 sous le n° 8309886. Les polyéthers sont particulièrement appropriés.

Un matériau particulièrement intéressant est un polyoxyde

d'éthylène contenant un sel de lithium, par exemple LiClO<sub>4</sub> ou LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>.  
Comme exemple on peut citer P(OE)<sub>8</sub>, LiClO<sub>4</sub>.

Dans une variante particulièrement préférée de la batterie selon l'invention, la cathode est constituée par un matériau composite  
05 comprenant, outre le composé récepteur d'ions lithium CF<sub>x</sub>My, le matériau constituant l'électrolyte.

Comme matériau d'anode, on peut utiliser les matériaux utilisés de façon classique dans les piles au lithium. Parmi eux, on peut citer le lithium métallique ou un alliage de lithium, les composés d'insertion de  
10 lithium à faible potentiel, notamment WO<sub>2</sub> ou un polymère conjugué n-dopé au lithium.

La présente invention sera décrite plus en détails dans les exemples non limitatifs donnés ci-dessous à titre illustratif, et dans les exemples comparatifs.

15 Préparation des matériaux de cathode

2 g de graphite naturel de Madagascar finement pulvérisés (dimension de grain: 10 μm) ont été déshydratés sous un vide primaire à 500°C. Ils ont ensuite été introduits dans un réacteur tubulaire en monel.

20 MF<sub>n</sub> a été préparé ensuite par fluoration directe de l'élément M ou d'un sel de M. Un courant permanent d'un mélange F<sub>2</sub> + HF a été maintenu dans le réacteur pendant plusieurs heures à température ambiante.

Pour le dopage du fluorure de carbone par Cl ou Br, on a utilisé des sels, parmi lesquels on peut citer KBr, KCl, NaBr, NaCl. Dans les autres  
25 cas, on a utilisé l'élément M lui-même, par exemple I<sub>2</sub>, W ou Mo.

La composition des produits obtenus a été déterminée par analyse élémentaire. Une teneur en hydrogène inférieure à 0,01% a été détectée, ce qui prouve que HF agit effectivement comme catalyseur.

On a obtenu ainsi les échantillons A à D.

Dans les exemples précédents de préparation de  $CF_xMy$ , on a utilisé du graphite de Madagascar. On peut utiliser du graphite ayant une autre origine, par exemple du graphite de Ceylan. On peut également utiliser  
 05 du coke. Le graphite a été déshydraté sous vide primaire. Cette opération n'est toutefois indispensable qu'en présence d'oxygène, de manière à éviter l'oxydation des espèces en présence.

Le tableau 1 donne la composition des produits  $CF_xMy$  obtenus en fonction du produit de départ MF<sub>n</sub>.

10

TABLEAU 1

Echantillon	MF <sub>n</sub>	CF <sub>x</sub> My
A	IF <sub>5</sub>	CF <sub>0,80</sub> I <sub>0,02</sub>
B	ClF <sub>3</sub>	CF <sub>0,65</sub> Cl <sub>0,05</sub>
C	BrF <sub>5</sub>	CF <sub>0,62</sub> Br <sub>0,05</sub>
15 D	BF <sub>3</sub>	CF <sub>0,52</sub> B <sub>0,06</sub>

EXEMPLE 1

On a réalisé une batterie selon les schémas suivants

Li / P(OE)<sub>8</sub>, LiClO<sub>4</sub> / CF<sub>0,80</sub> I<sub>0,02</sub>, à l'aide du matériau A.

La batterie est constituée par un disque de lithium à haute pureté ayant  
 20 une épaisseur d'environ 0,5 mm et un diamètre d'environ 17 mm. Ce disque de lithium a été pressé sur un disque d'acier inoxydable de même diamètre, constituant le collecteur d'électrons. La cathode en film mince a été obtenue en pulvérisant une suspension composite de CF<sub>0,80</sub> I<sub>0,02</sub> de graphite et de POE (polyoxyde d'éthylène) dans l'acétonitrile sur un  
 25 disque d'acier inoxydable de 20 mm de diamètre.

La cathode a ensuite été séchée à température ambiante sous argon, et à 80°C sous vide pendant plusieurs heures. La composition en volume de la cathode étant approximativement de 40% de CF<sub>0,80</sub> I<sub>0,02</sub>, 10% de graphite

50% de P(OE)<sub>8</sub> LiClO<sub>4</sub>. Son poids était d'environ 10 mg.

Un film d'électrolyte solide P(OE)<sub>8</sub> LiClO<sub>4</sub> ayant une épaisseur d'environ 100 μm et un diamètre de 21 mm a été pressé entre le disque de lithium (anode) et la cathode. L'ensemble a été scellé en boîte à gants, sous atmosphère d'argon avec une teneur en H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> inférieure à 2 vpm.

La réversibilité du système a été mise en évidence en réalisant des cyclovoltammogrammes à 80°C avec différentes vitesses de balayage représentés dans les figures 1 à 4.

Dans ces figures 1, 2, 3 et 4, la vitesse de balayage était respectivement de 1 V/mn, 100 mV/mn, 10 mV/mn et 1 mV/mn. Sur les courbes, l'intensité du courant (en A) est portée en ordonnée, et la tension (en Volts) du système Li-Li<sup>+</sup> en abscisse. Les échelles, pour les intensités de courant, sont représentées sur les figures.

Les pics correspondant à l'oxydation, marqués (1), ont une superficie du même ordre de grandeur que les pics correspondant à la réduction, marqués (2). Ce phénomène est un indice du caractère cyclable du système électrochimique.

#### EXEMPLE 2

On a réalisé une batterie selon le schéma suivant :

Li / P(OE)<sub>8</sub>, LiClO<sub>4</sub> / CF<sub>0,5</sub> B<sub>0,06</sub> à l'aide du matériau conforme à l'échantillon D.

La structure de la batterie est identique à celle de l'exemple 1.

La capacité théorique d'un tel système électrochimique est de 620 A.h/kg.

La capacité mesurée sur la batterie obtenue varie entre 400 et 600 A.h/kg.

#### EXEMPLE 3

Une batterie correspondant au schéma Li / P(OE)<sub>8</sub>, LiClO<sub>4</sub> / CF<sub>0,7</sub> V<sub>0,06</sub>

a été réalisée selon le mode opératoire de l'exemple 1.

La capacité théorique d'un tel système est de 620 A.h/kg et la capacité mesurée est de l'ordre de 460 A.h/kg.

Il apparaît par conséquent que, pour les batteries selon  
05 l'invention, la capacité mesurée est bien supérieure à la capacité théorique des batteries de l'art antérieur.

#### EXEMPLE COMPARATIF 1

De la même manière que dans l'exemple 1, on a réalisé une cellule électrochimique selon le schéma suivant :  $\text{Li} / \text{P}(\text{OE})_8, \text{LiClO}_4 / (\text{CF})_n$ .

10  $(\text{CF})_n$  est un fluorure de graphite obtenu à température élevée ( $350-650^\circ\text{C}$ ) et présentant des liaisons C-F essentiellement covalentes.

Les cyclovoltammogrammes, effectués à  $80^\circ\text{C}$  avec différentes vitesses de balayage et une masse de  $(\text{CF})_n$  équivalente à 1,5 fois la masse de fluorure utilisé dans l'exemple 1, sont représentés aux figures 5, 6, 7  
15 et 8. Dans ces figures, la tension (en volts) est porte en abscisse, et l'intensité de courant (en A) en ordonnée. Les échelles pour les intensités de courant sont représentées sur les figures.

Lors des essais effectués pour chacune des figures, les vitesses de balayage étaient respectivement de 1 V/mn, 100 mV/mn, 10 mV/mn et 1  
20 mV/mn.

Seule une très faible vitesse de balayage provoque l'apparition d'un pic de réduction (2) (Cf. fig. 8). La décharge se fait par conséquent avec un potentiel variable sauf lorsque la vitesse de balayage est très faible. Il est à noter qu'il n'apparaît jamais de pic d'oxydation. Le  
25 système ne peut donc constituer une batterie rechargeable.

#### EXEMPLE COMPARATIF 2

On a réalisé une cellule électrochimique liquide correspondant au schéma  $\text{Li} / \text{PC}, \text{LiClO}_4 / \text{CF}_{0,75} \text{I}_{0,03}$ .

$CF_{0,75}I_{0,03}$  est un fluorure de graphite obtenu à température ambiante de la même manière que les échantillons A à D, avec comme catalyseur HF+IF5.

Le cyclovoltammogramme est représenté sur la figure 9. Sur cette figure, la tension (en volts) est porte en abscisse, et l'intensité de courant (en mA) en ordonnée. (3) représente le 1er cycle, (4) le deuxième, (5) le troisième et (6) le douzième. On constate que les cycles ne sont pas superposables. Par ailleurs, dans les premiers cycles, le pic (2) correspondant à la réduction est très nettement disproportionné par rapport au pic (1) qui correspond à l'oxydation.

Un tel système ne peut par conséquent pas être utilisé pour constituer une batterie rechargeable.

Contrairement aux systèmes électrochimiques associant un fluorure de graphite obtenu à température élevée à un électrolyte solide polymère, ou un fluorure de graphite obtenu à température ambiante à un électrolyte liquide, les systèmes électrochimiques au lithium associant un électrolyte solide polymère et un matériau de cathode constitué par un fluorure de graphite obtenu à température ambiante, constituent des batteries rechargeables ayant de bonnes performances.

20

25

REVEDICATIONS

1 - Batterie comportant un électrolyte solide polymère, une anode constituée par une source de lithium et une cathode comportant un matériau récepteur de lithium, caractérisée en ce que le matériau récepteur de lithium est un composé répondant à la formule  $CF_xMy$ , M étant choisi parmi I, Cl, Br, Re, W, Mo, B, et  $0,3 < x < 0,9$ ,  $0,02 < y < 0,06$ , la structure de ce matériau étant telle que les atomes de carbone forment des hexagones plans.

2 - Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que les dits composés de formule  $CF_xMy$  sont obtenus à température ambiante, par réaction de graphite avec du fluor gazeux  $F_2$ , en présence d'un mélange  $HF + MF_n$  comme catalyseur, n représentant la valence de l'élément M.

3 - Batterie selon revendication 2, caractérisé en ce que  $MF_n$  est choisi parmi  $IF_7$ ,  $IF_5$ ,  $ClF_3$ ,  $BrF_5$ ,  $BF_3$  et  $ReF_7$ .

4 - Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la source de lithium de la cathode est constituée par du lithium métallique ou un alliage de lithium, un composé d'insertion de lithium à faible potentiel ou un polymère conjugué n-dopé au lithium.

5. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'électrolyte est constitué par un polyéther chimiquement inerte et un sel de lithium.

6. Batterie selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'électrolyte est constitué par un polyoxyde d'éthylène et du perchlorate de lithium.

7. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le matériau de cathode comprend, outre le récepteur de lithium, le matériau constituant l'électrolyte solide

polymère.

8. Batterie selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le matériau de cathode comprend du graphite.

05

10

15

20

25

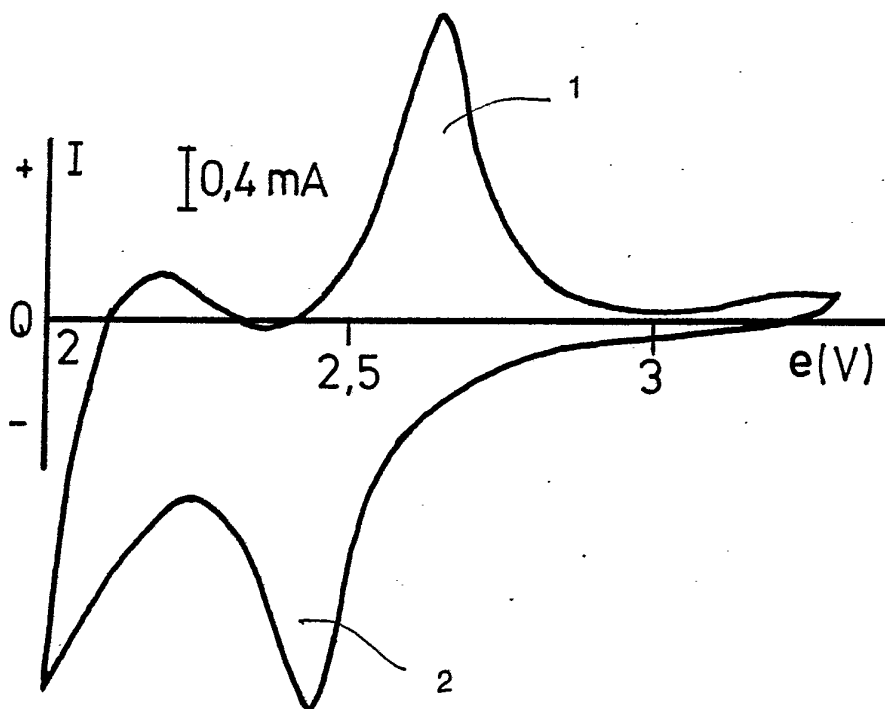
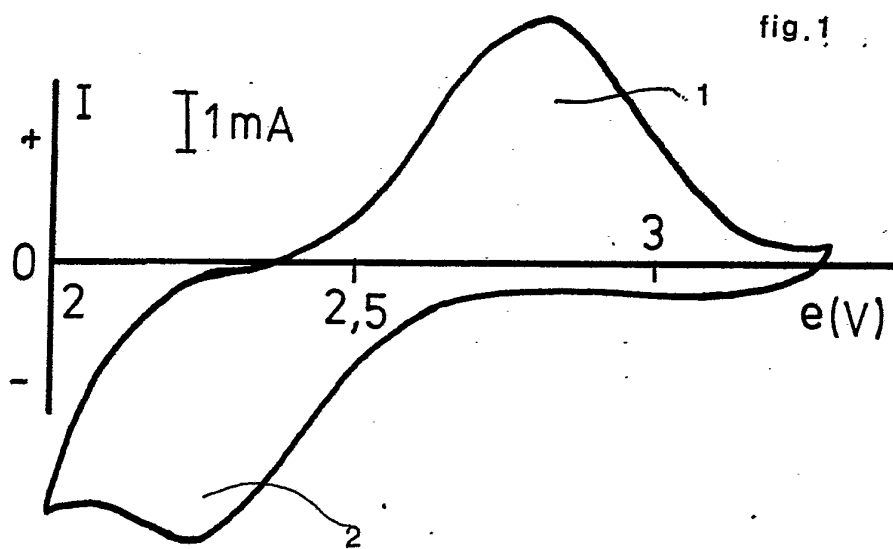


fig. 2

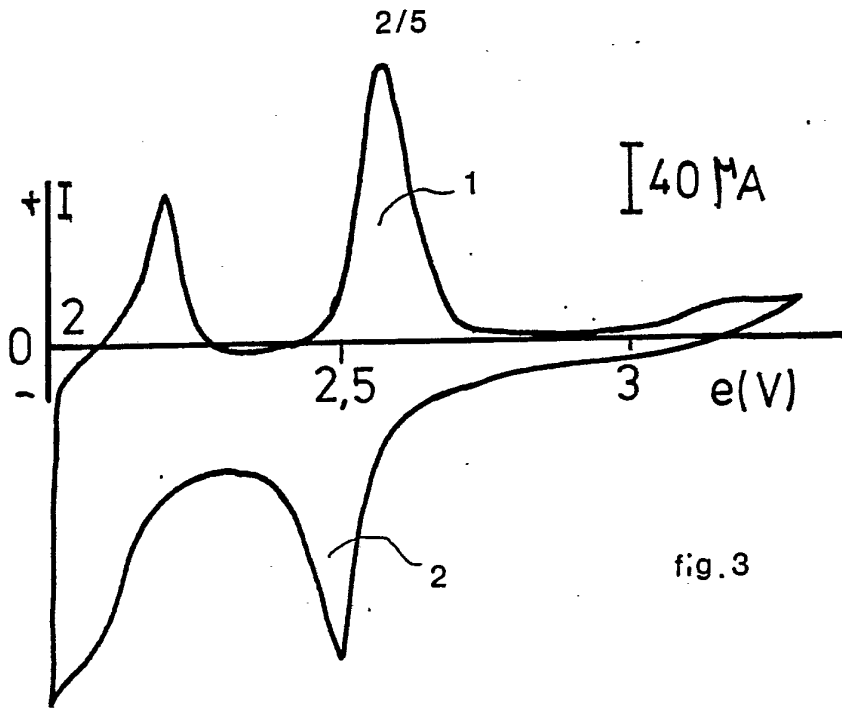


fig. 3

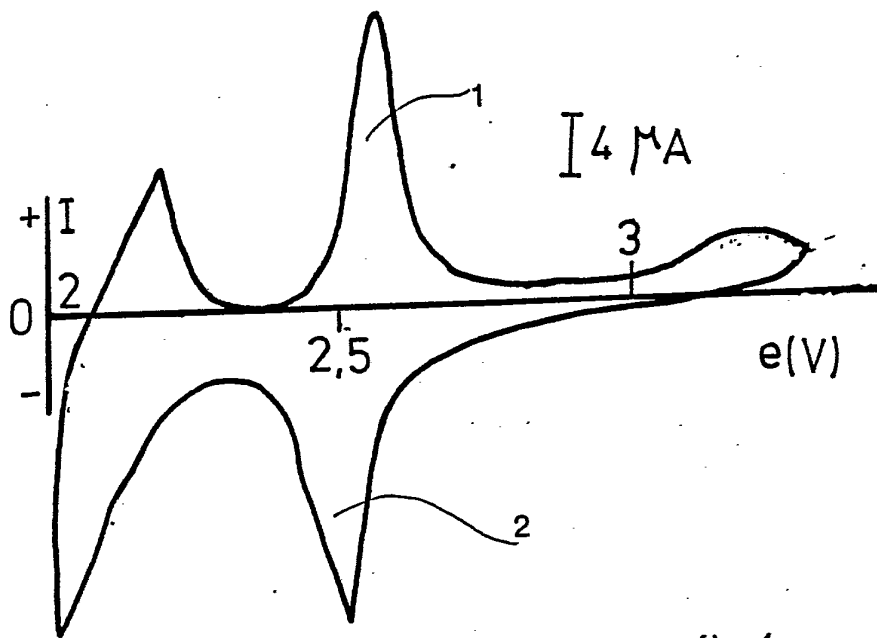


fig. 4

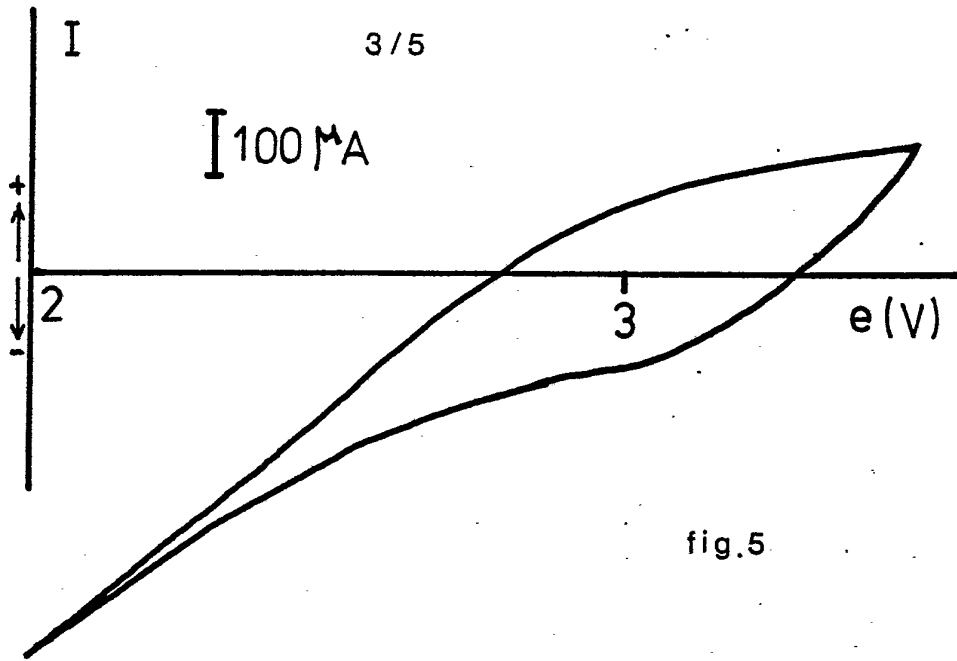


fig.5

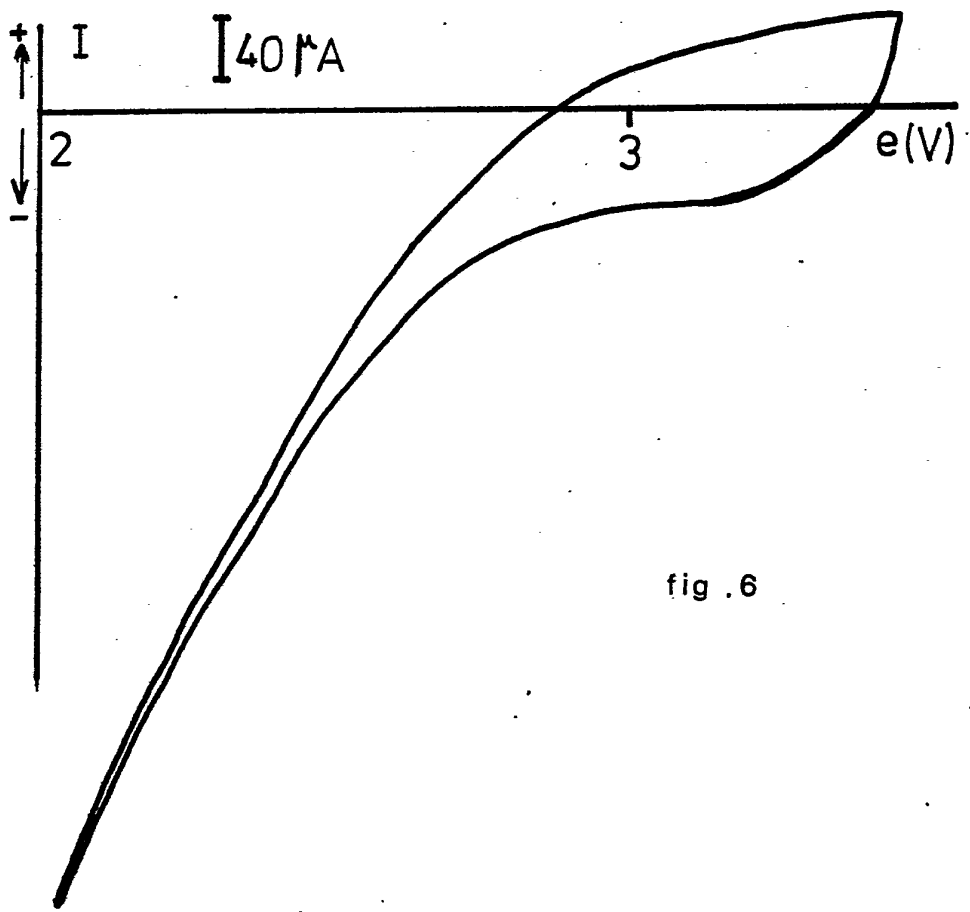


fig .6

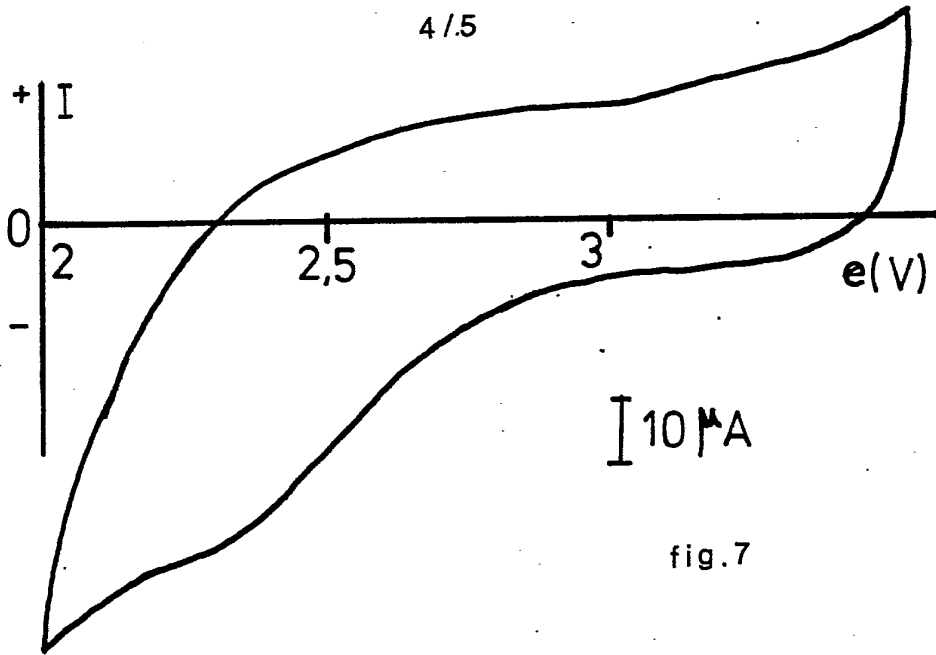


fig.7

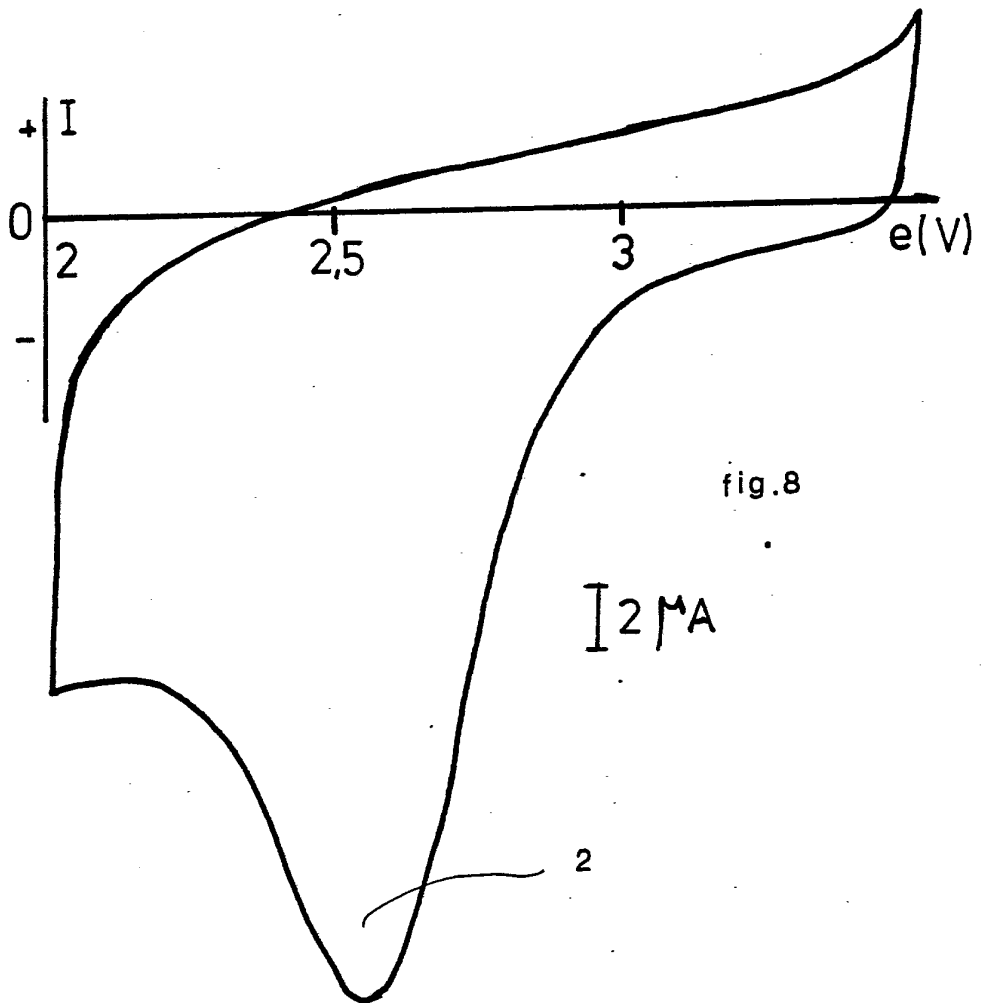


fig.8

