

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 557 734

②① N° d'enregistrement national :

83 20957

⑤① Int Cl⁴ : H 01 M 4/50, 6/14.

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 28 décembre 1983.

③① Priorité :

⑦① Demandeur(s) : GIPELEC, société anonyme. — FR.

⑦② Inventeur(s) : André Lecerf.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 5 juillet 1985.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

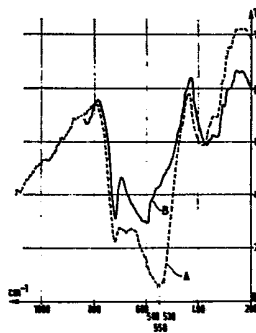
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Michel Dalsace, SOSPI.

⑤④ Procédé de préparation d'une matière active positive à base de dioxyde de manganèse pour générateur électrochimique, matière active issue de ce procédé et générateur en faisant application.

⑤⑦ Procédé de préparation d'une matière active positive à base de dioxyde de manganèse pour générateur électrochimique, matière active issue de ce procédé et générateur en faisant application.

Procédé de préparation d'une matière active positive pour générateur électrochimique à base de dioxyde de manganèse. On part d'un dioxyde de manganèse autre que $\text{MnO}_2\beta$, on ajoute une solution aqueuse, et on chauffe à une température égale ou supérieure à 100 °C pendant un temps suffisant pour obtenir une variété de bioxyde de manganèse dont le maximum d'absorption infrarouge ait un nombre d'onde compris entre 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1} .



Procédé de préparation d'une matière active positive à base de dioxyde de manganèse pour générateur électrochimique, matière active issue de ce procédé et générateur en faisant application

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une
5 matière active positive à base de dioxyde de manganèse pour générateur électrochimique, une matière active issue de ce procédé et un générateur en faisant application.

Elle s'applique notamment aux générateurs électrochimiques dont la matière active négative est à base d'un métal alcalin ou d'un alliage
10 d'un métal alcalin.

Il a déjà été proposé d'utiliser les dioxydes de manganèse comme matière active positive dans des générateurs électrochimiques dont l'électrode négative est constituée par du lithium ou un alliage de lithium. Les dioxydes de manganèse utilisés jusqu'ici sont obtenus par
15 chauffage des variétés synthétiques électrolytiques γ à des températures comprises entre 300°C et 350°C. Ce traitement thermique, décrit dans le brevet français n° 1.509.122, conduit à des dioxydes dits " γ - β " intermédiaires entre les deux phases γ et β . Les caractéristiques de ces matériaux dépendent beaucoup de la température et des conditions
20 dans lesquelles la transformation est réalisée.

Il a été proposé également dans le brevet français n° 79 24 482, d'utiliser du dioxyde de manganèse β , obtenu par thermolyse du nitrate de manganèse, comme matière active positive dans des piles au lithium. Cette matière active présente deux inconvénients ; elle ne permet pas
25 d'obtenir des débits élevés et il est difficile de réaliser des cathodes par compression de cette matière compte tenu de sa morphologie.

La présente invention a pour but d'éviter ces inconvénients et de mettre en oeuvre un procédé de préparation de dioxyde de manganèse aboutissant à une variété susceptible d'apporter aux générateurs qui la
30 contiennent des caractéristiques de décharge plus intéressantes, notamment au niveau du palier de décharge.

Pour simplifier l'exposé, on appellera cette variété MnO_2L .

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un dioxyde de manganèse dit MnO_2L selon lequel, on part d'un dioxyde de

manganèse autre que $\text{MnO}_2 \beta$, on ajoute une solution aqueuse, et on chauffe à une température égale ou supérieure à 100°C jusqu'à ce que l'on obtienne une variété de dioxyde de manganèse dont le maximum d'absorption infrarouge ait un nombre d'onde compris entre 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1} .

- 5 Ceci permet de différencier $\text{MnO}_2 \text{L}$ du dioxyde $\text{MnO}_2 \beta$ obtenu par d'autres procédés dont le maximum d'absorption infrarouge a un nombre d'onde situé entre 600 cm^{-1} et 620 cm^{-1} .

- 10 Il faut remarquer par ailleurs que le diagramme de diffraction des rayons X ne permet pas de différencier $\text{MnO}_2 \text{L}$ et $\text{MnO}_2 \beta$, mais que par contre il différencie ces deux dioxydes des autres variétés de dioxydes de manganèse, et en particulier du dioxyde $\gamma - \beta$.

- 15 Selon un mode de réalisation, la matière de départ peut être $\text{MnO}_2 \gamma$ ou MnO_2 amorphe ; il est sans importance que cette matière ait été obtenue par voie électrolytique ou par une voie chimique quelconque. Ladite solution aqueuse peut être un acide, par exemple l'acide sulfurique ou l'acide nitrique, ou un sel par exemple le sulfate de manganèse, ou un mélange d'acide et de sel, par exemple un mélange d'acide nitrique et de sulfate de potassium.

- 20 De manière générale l'acide sulfurique et les sulfates conviennent particulièrement bien à la préparation de $\text{MnO}_2 \text{L}$ pour l'application aux générateurs électrochimiques à électrolytes non aqueux.

- 25 L'invention a également pour objet un générateur électrochimique dont la matière active positive est $\text{MnO}_2 \text{L}$. La matière active négative peut être un métal alcalin tel que le lithium, ou un alliage d'un métal alcalin.

L'électrolyte est alors constitué par une solution d'un sel de lithium dans au moins un solvant non aqueux.

- 30 Le sel de lithium est choisi dans le groupe du perchlorate de lithium LiClO_4 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , le trifluorométhane sulfonate de lithium LiCF_3SO_3 , et l'hexafluoroarséniate de lithium LiAsF_6 .

Le solvant de l'électrolyte est choisi parmi le groupe des esters, des éthers et leurs mélanges.

- 35 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description suivante des modes de mises en

oeuvre donnés à titre illustratif mais nullement limitatif. Dans le dessin annexé :

- Les figures 1 et 2 montrent des spectres d'absorption infrarouge de différents dioxydes MnO_2L , (A, C) et de dioxydes de l'art antérieur (B, D). Les ordonnées représentent des transmittances T du spectromètre et les abscisses des nombres d'onde en cm^{-1} .
- La figure 3 montre un spectre d'absorption (E) infrarouge d'un dioxyde selon l'invention MnO_2L mélangé à du carbone et à un liant.
- La figure 4 est une vue schématique en coupe partielle d'une pile au lithium ayant pour matière active positive MnO_2L selon l'invention.
- La figure 5 montre des courbes de décharge de piles au lithium comportant un dioxyde de manganèse de l'art antérieur et de piles au lithium comportant MnO_2L selon l'invention.

15 EXEMPLE I :

La matière première de départ est du dioxyde de manganèse $\text{MnO}_2\alpha$ électrolytique. La solution aqueuse est de l'acide sulfurique. On utilise 0,85 litre d'une solution 0,35 molaire en H_2SO_4 pour 1 kg de MnO_2 . On chauffe à 117°C pendant 20 heures. Afin d'identifier le produit obtenu par l'examen de son spectre d'absorption infrarouge (spectromètre classique PYE UNICAM LTD), on prélève un échantillon que l'on sèche et que l'on broie avec du nujol. Une goutte de ce mélange est ensuite placé entre deux lames d'iodure de césium. La bande d'absorption infrarouge du nujol se situe à 720 cm^{-1} (visible dans les figures 1 et 2).

On voit dans la figure 1 le spectre d'absorption A d'un dioxyde selon l'invention qui se situe à 550 cm^{-1} . On qualifie le dioxyde de MnO_2L_1 . A titre de comparaison on a représenté le spectre d'absorption B d'un dioxyde de l'art antérieur $\text{MnO}_2\beta$ préparé par thermolyse du nitrate de manganèse. Le maximum d'absorption se situe à 600 cm^{-1} .

Cette méthode permet donc de distinguer très nettement MnO_2L_1 de $\text{MnO}_2\beta$.

EXEMPLE II :

La matière première de départ est MnO_2 électrolytique. La solution aqueuse est une solution d'acide sulfurique. On utilise 0,4 litre d'une solution trois fois molaire en acide sulfurique pour 1 kg de MnO_2 . On chauffe pendant 5 heures à $180^\circ C$. Le spectre d'absorption infrarouge du matériau MnO_{2L_2} obtenu est analogue au spectre d'absorption A de la figure 1.

EXEMPLE III :

La matière première de départ est un dioxyde MnO_2 obtenu par voie chimique et fourni par la firme SEDEMA (référence TR). La solution aqueuse est une solution d'acide sulfurique. On utilise 0,6 litre d'acide sulfurique 0,5 M pour 1 kg de MnO_2 . On chauffe pendant 20 heures à $135^\circ C$.
Le spectre d'absorption infrarouge du matériau MnO_{2L_3} obtenu présente un spectre d'absorption analogue à A (voir figure 1).

EXEMPLE IV :

La matière première de départ est du dioxyde MnO_2 non cristallisé, préparé par voie chimique selon une méthode décrite dans la littérature (Nouveau traité de chimie minérale - PASCAL - volume 16, page 762).

On fait réagir en solution aqueuse un sel manganoux sur du permanganate de potassium. Les proportions sont les suivantes :

- sulfate manganoux $MnSO_4 \cdot H_2O$	:	356 g
- permanganate de potassium $KMnO_4$	:	200 g
- eau	:	300 cm^3 .

Le précipité obtenu filtré, lavé, séché, sert de matière première de départ.

La solution aqueuse est une solution d'acide sulfurique. On utilise 400 cm^3 d'acide sulfurique 1,2 M pour 300 g de précipité. On chauffe pendant 24 heures à $135^\circ C$.

Le produit MnO_{2L_4} obtenu présente également un spectre d'absorption analogue au spectre A de la figure 1.

Bien entendu les exemples précités n'ont été donnés qu'à titre

indicatif. Ils ont pour but de montrer que l'on peut aboutir à la variété MnO_2L à partir d'une grande variété de MnO_2 , et dans des conditions très diverses de température, de durée de traitement, et de nature de la solution aqueuse. L'observation du spectre d'absorption infrarouge permet de vérifier l'aboutissement correct du traitement.

EXEMPLE V :

Il constitue un procédé particulièrement avantageux.

Du carbonate de manganèse MnCO_3 est chauffé sous oxygène à la pression atmosphérique à une température comprise entre 350°C et 420°C . L'oxyde obtenu est traité par un excès d'acide sulfurique, par exemple deux litres d'acide sulfurique 3M pour un Kg d'oxyde. Le solide obtenu est essoré sur un filtre, puis placé imprégné de la solution dans un autoclave ; de l'eau pure est alors ajoutée de manière à juste recouvrir le solide. On chauffe pendant 20 heures à 140°C .

Dans cette méthode, la solution qui imprègne le solide contient exactement la quantité d'acide sulfurique et de sulfate de manganèse nécessaire pour assurer la transformation en MnO_2L .

La figure 2 montre le spectre d'absorption C de MnO_2L_5 ainsi obtenu. On voit clairement le maximum d'absorption à 535 cm^{-1} .

A titre comparatif on a reporté sur la figure le spectre d'absorption D de $\text{MnO}_2\beta$ préparé en chauffant $\text{MnO}_2\gamma$ électrolytique sous oxygène à 450°C . Le maximum d'absorption est encore situé à 600 cm^{-1} .

EXEMPLE VI :

Afin de réaliser une cathode de pile, on a mélangé MnO_2L obtenu par l'un des procédés précités avec un conducteur électronique (carbone) et un liant (PTFE) dans les proportions suivantes :

	MnO_2	86%
30	Carbone	10%
	PTFE	4%

La figure 3 montre le spectre d'absorption infrarouge E obtenu.

La présence des additifs détériore un peu la qualité du spectre mais on voit encore clairement que le maximum d'absorption se situe à 530 cm^{-1} .

Une cathode de ce type est mise en oeuvre dans la pile schématisée en coupe partielle dans la figure 4. Il s'agit d'une pile bouton de 25 mm de diamètre et de 2,5 mm de hauteur.

5 Les constituants actifs sont disposés dans un boîtier formé d'une coupelle positive 4 et d'une coupelle négative 8 séparées par un joint 1. L'électrode en lithium 7 est séparée de la cathode 3 en bioxyde de manganèse, par un réservoir d'électrolyte 6 et un séparateur 5. On a référencé 2 un anneau cathodique.

10 La masse active positive utilisée a la composition suivante (en poids)

MnO ₂ L	: 86%
graphite	: 9,5%
noir d'acétylène	: 0,5%
PTFE	: 4%

15 La pile contient 905 mg de masse active positive, ce qui correspond à une capacité de 235 mAh.

La matière active négative est constituée par 63 mg de lithium sous la forme d'un disque.

20 La pile contient 295 μ l d'un électrolyte constitué par une solution molaire de perchlorate de lithium dans un mélange équivolumique de carbonate de propylène et de diméthoxyéthane.

A titre de comparaison on a réalisé des piles identiques à celle qui vient d'être décrite où MnO₂L a été remplacé par MnO₂ γ - β préparé selon le procédé classique de chauffage à 350°C.

25 Ces piles ont été stockées trois mois à la température ambiante avant d'être déchargées.

La figure 5 illustre les courbes de décharge obtenues sur une résistance de 3000 Ω . On a reporté en ordonnées la tension V en volts et en abscisses la capacité C en mAh.

30 La courbe K correspond à la pile selon l'invention tandis que la courbe I correspond à la pile de l'art antérieur contenant les mêmes quantités de bioxyde de manganèse.

35 La comparaison des deux courbes montre clairement un net avantage en faveur de MnO₂L comparativement à MnO₂ γ - β . Si la tension d'arrêt est de 2 volts, la capacité obtenue avec MnO₂L atteint 215 mAh, soit un

rendement de 92% ; avec $\text{MnO}_2 \gamma - \beta$, la capacité n'est que de 193 mAh, soit un rendement de 82% ; si la tension d'arrêt est de 2,7 volts, la capacité obtenue avec MnO_2^L atteint 173 mAh, avec $\text{MnO}_2 \gamma - \beta$ la capacité n'est que de 155 mAh.

5 On a refait les mêmes décharges que précédemment, mais sur une résistance de 13.000 . La courbe J correspond à la pile de l'art antérieur et la courbe L à celle de l'invention. La comparaison des courbes montre encore un avantage important en faveur de MnO_2^L . En effet, pour une tension d'arrêt de 2 volts, on obtient 221 mAh avec MnO_2^L et 199 mAh
10 avec $\text{MnO}_2 \gamma - \beta$; et pour une tension d'arrêt de 2,7 volts, on obtient 197 mAh avec MnO_2^L et 159 mAh avec $\text{MnO}_2 \gamma - \beta$, soit un gain de 24% environ.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation qui viennent d'être décrits. On pourra, sans sortir du cadre de
15 l'invention, remplacer tout moyen par un moyen équivalent.

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

- 1/ Procédé de préparation d'une matière active positive pour générateur électrochimique à base de dioxyde de manganèse, caractérisé par le fait qu'on part d'un dioxyde de manganèse autre que $\text{MnO}_2 \beta$, qu'on ajoute une solution aqueuse, et qu'on chauffe à une température égale ou supérieure à 100°C pendant un temps suffisant pour obtenir une variété de bioxyde de manganèse dont le maximum d'absorption infrarouge ait un nombre d'onde compris entre 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1} .
- 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la matière première de départ est $\text{MnO}_2 \gamma$ électrolytique.
- 3/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la matière première de départ est $\text{MnO}_2 \gamma$ chimique.
- 4/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la matière première de départ est MnO_2 amorphe ou mal cristallisé.
- 5/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la matière première de départ est préparée par thermolyse sous oxygène du carbonate de manganèse puis traitement par l'acide sulfurique.
- 6/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que ladite solution aqueuse contient un acide, un sel, ou un mélange d'acide et de sel.
- 7/ Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'acide est l'acide sulfurique et le sel un sulfate.
- 8/ Générateur électrochimique à électrolyte non aqueux, caractérisé par le fait qu'il utilise une matière active positive préparée par le procédé selon l'une des revendications 1 à 7.
- 9/ Générateur électrochimique selon la revendication 8, caractérisé par le fait qu'il comporte une anode en lithium ou en alliage de lithium.
- 10/ Générateur électrochimique selon la revendication 9, caractérisé par le fait que le solvant de l'électrolyte est choisi parmi le groupe des esters, des éthers, et leurs mélanges.
- 11/ Générateur électrochimique selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le soluté de l'électrolyte non aqueux est un sel de lithium.
- 12/ Générateur électrochimique selon la revendication 11, caractérisé par le fait que le sel de lithium est un composé choisi dans le groupe

formé par le perchlorate de lithium LiClO_4 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , le trifluorométhane sulfonate de lithium LiCF_3SO_3 , l'hexafluoroarséniate de lithium LiAsF_6 .

FIG.1

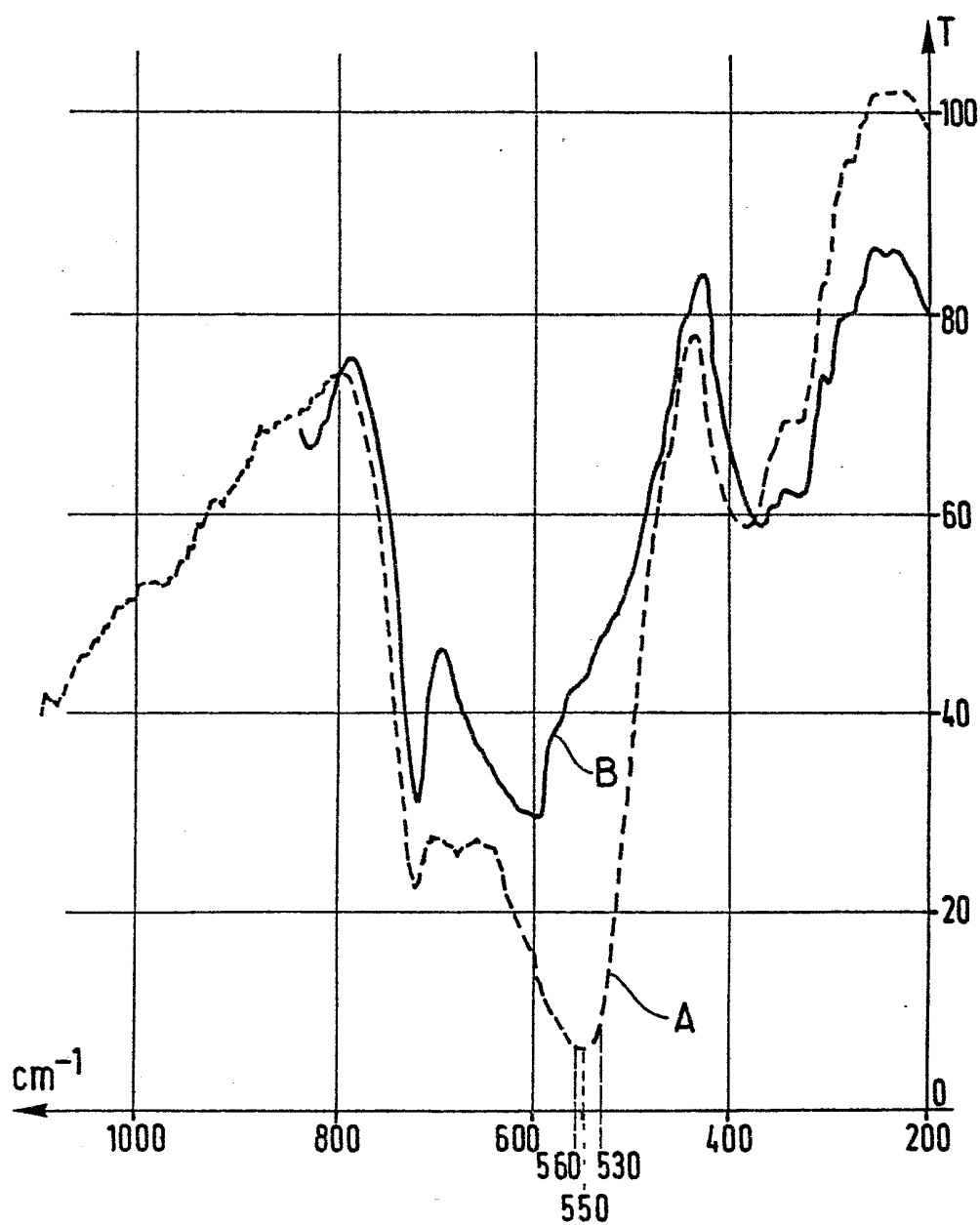


FIG. 2

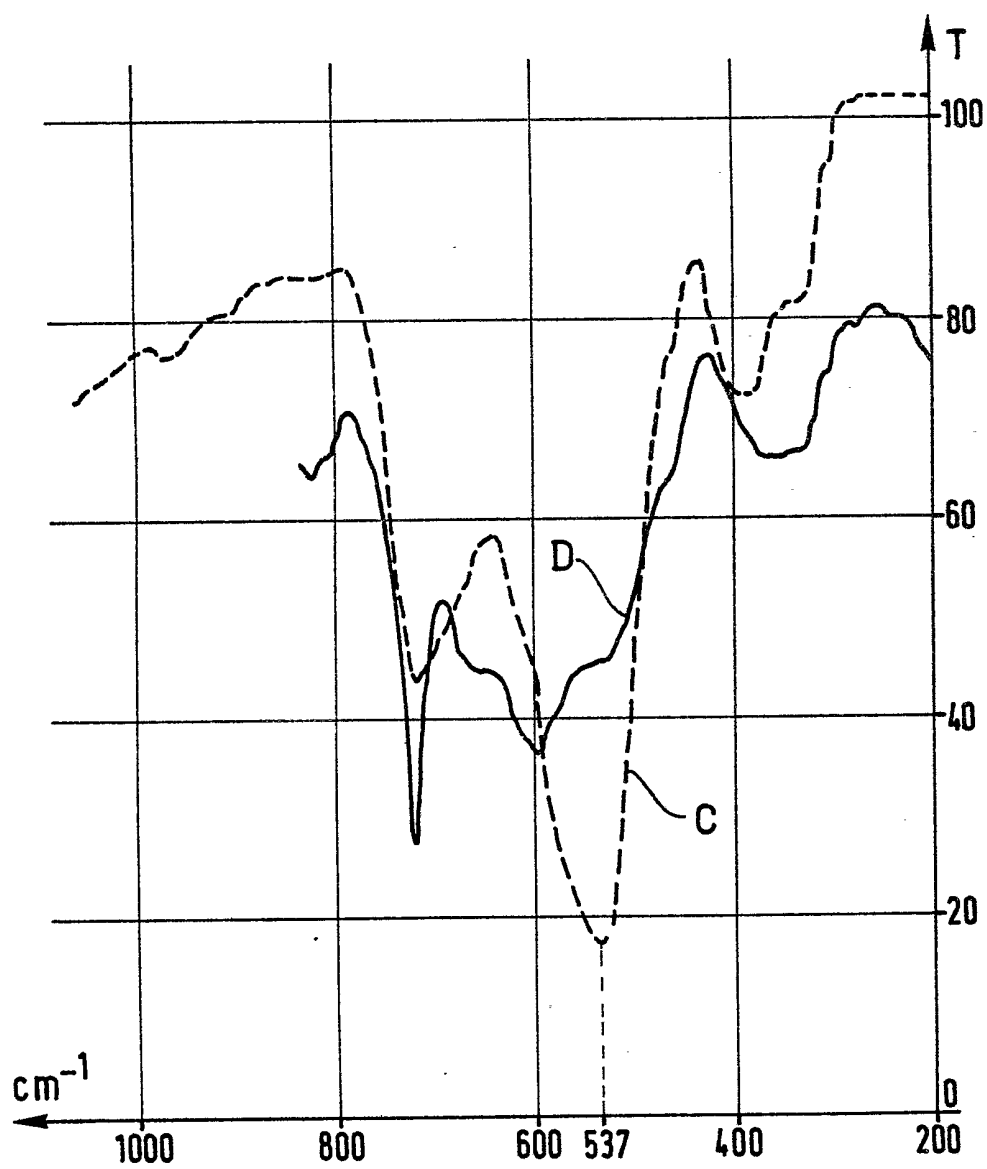


FIG.3

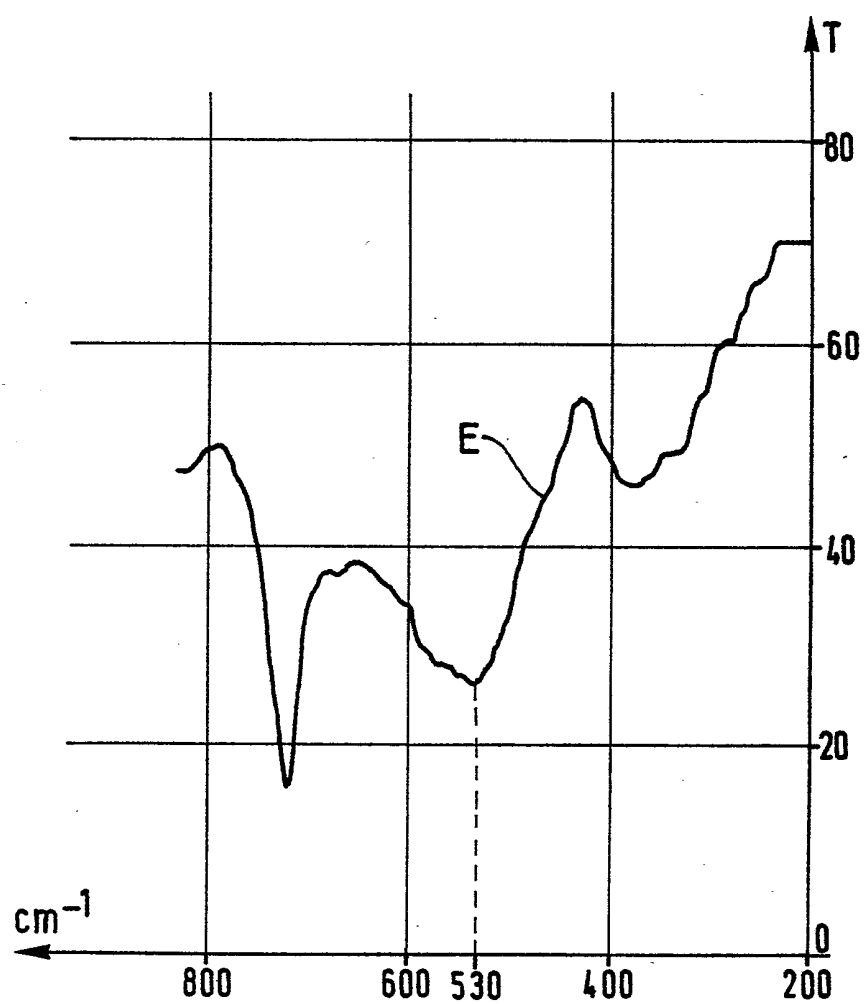


FIG. 4

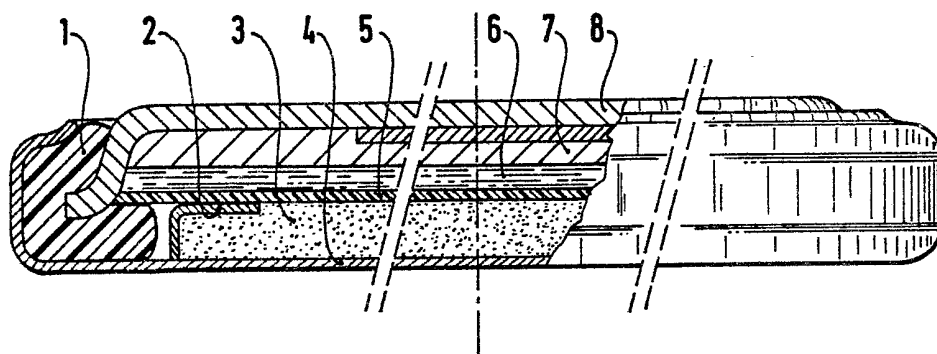


FIG. 5

