

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 82 02083

⑤④ Matériaux vitreux à conductivité ionique, leur préparation et leurs applications électrochimiques.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 03 C 3/30; H 01 M 6/18.

②② Date de dépôt 9 février 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 32 du 12-8-1983.

⑦① Déposant : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE. — FR.

⑦② Invention de : Brigitte Patricia Carette, Ali Kone, Jean-Louis Souquet, Michel René Ribes et
Maurice Maurin.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

"Matériaux vitreux à conductivité ionique, leur préparation et leurs applications électrochimiques"

L'invention se rapporte à de nouveaux matériaux vitreux à conductivité ionique et à leur préparation.

Elle concerne également les applications électrochimiques de ces matériaux, notamment en tant qu'électrolytes.

D'une manière générale, les matériaux vitreux résultent de la réaction d'un système appelé formateur de réseau et d'un système appelé modificateur de réseau.

Le modificateur de réseau introduit les liaisons ioniques responsables de la conductivité observée chez ces matériaux.

Il est admis qu'il s'agit d'une conductivité purement cationique. A une température inférieure à la température de transition vitreuse, le réseau anionique apparaît en effet figé.

Les matériaux vitreux de ce type les plus largement étudiés sont constitués par des verres à base d'oxydes. La conductivité de ces verres est faible à température ambiante, soit de l'ordre de 10^{-7} à $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, ce qui ne permet d'envisager que des utilisations à des températures élevées avoisinant 300°C et sous forme de couches minces.

Afin de disposer de matériaux vitreux à conductivité plus élevée, on a proposé d'introduire des atomes plus polarisables dans le réseau. Ainsi la substitution de l'oxygène par le soufre a permis d'augmenter la conductivité électrique d'un facteur 10.

Pour améliorer la conductivité, on a également proposé de dissoudre dans le verre, c'est-à-dire le système formateur-modificateur, un sel du cation responsable de la conductivité.

Ce sel, appelé sel dopant, permet, en se dissociant, d'augmenter le nombre de cations mobiles et, par là, est susceptible d'augmenter la conductivité cationique de l'ensemble du matériau.

Mais, la quantité de sel dopant que l'on peut ajouter et, par suite, l'augmentation de conductivité qui peut en

résulter, sont limitées par l'apparition d'hétérogénéités dues à une recristallisation partielle du verre.

L'étude de ce problème par les inventeurs les a amenés à constater qu'il était en fait possible d'améliorer encore les effets obtenus jusqu'alors par dopage. Il s'est ainsi avéré que, d'une manière surprenante, la mise en oeuvre du principe du dopage, mais dans certaines conditions, en particulier avec certains types de dopants, permettait de disposer de matériaux à conductivité élevée et ce, pour bon nombre d'entre eux, à basse température, à savoir, à des températures de l'ordre de l'ambiante ou inférieures.

L'invention a donc pour but de fournir de nouveaux matériaux vitreux à base de verres dopés.

Elle a également pour but de fournir un procédé permettant d'obtenir aisément les matériaux de l'invention, exploitable à l'échelle industrielle.

Elle vise, en outre, à fournir des matériaux utilisables de par leur conductivité électrique élevée dans de nombreux dispositifs électrochimiques.

Les matériaux vitreux de l'invention à base d'un verre dopé comportant un système formateur et un système modificateur de réseau, sont caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale I :

$$x\text{Fo} - y\text{M} - z\text{D} \quad (\text{I})$$

dans laquelle :

- Fo représente le système formateur de réseau et comprend un composé de type A_aR_b , ou plusieurs composés de ce type différent les uns des autres, A étant choisi parmi Si, Ge, P, B, S, Nb, As, V, Cr, Mo, et R parmi O, S, Se,

- M représente le système modificateur de réseau de type N_mR_c , N étant choisi parmi Li, Na, K, Ag et R

présentant indépendamment l'une des significations données ci-dessus pour les composés formateurs de réseaux,

- D représente au moins deux sels dopants de type $N_m Y_p$, la signification de N dans le groupe NY étant pour chaque
5 sel identique à celle de N dans le groupe NR, Y présentant dans chacun de ces sels des significations différentes choisies parmi I, Br, Cl, F, ClO_4 , CF_3 , SO_3 , SCN, SO_4 ;

- a, b ; m, c et n, p représentent les indices correspondant à la stoechiométrie des constituants dans un
10 groupe donné et,

- x, y et z, dont la somme est égale à 1, représentent les indices correspondant aux fractions molaires globales respectivement du ou des composés constituant le système formateur, le système modificateur et le sel dopant du maté-
15 riau, les valeurs de ces indices étant compatibles avec le domaine vitreux d'un matériau donné sous réserve que F ne représente pas un système formateur, B_2O_3 ou $B_2O_3-SiO_2$, et M un système modificateur Li_2O lorsque D est un sel mixte de $(LiCl)_2$ et Li_2SO_4 .

20 On observera que ces matériaux sont dopés par au moins deux sels, ces sels comportant le même cation, soit le cation correspondant à celui du composé modificateur et des anions différents les uns des autres.

D'une manière surprenante, un tel dopage conduit à
25 une augmentation de conductivité supérieure à celle résultant de la dissolution de la même quantité, en fraction molaire, d'un seul sel.

Une famille préférée de produits dopés selon l'invention comprend les matériaux dans lesquels D représente
30 plus de deux sels dopants, en particulier, trois sels dopants.

Dans une autre famille préférée, D représente deux sels dopants.

Un groupe préféré dans chacune de ces
35 comprend les matériaux dans lesquels Fo comporte deux composés formateurs, selon des proportions respectives

$\underline{x}_1$ et $\underline{x}_2$, dont les valeurs répondent aux définitions données ci-dessus pour $\underline{x}$.

Dans un autre groupe préféré de chacune de ces deux familles, $\underline{F}_0$ est constitué par un seul composé formateur
 5 de réseau, selon la proportion $\underline{x}$ définie ci-dessus.

Des matériaux vitreux préférés des groupes ci-dessus comportent des verres à base d'oxydes, c'est-à-dire dans lesquels $\underline{R}$ représente O.

Des compositions avantageuses correspondantes renfer-
 10 ment un oxyde formateur choisi parmi SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 et un oxyde modificateur choisi parmi Li_2O , Na_2O , K_2O et Ag_2O .

D'autres matériaux vitreux préférés comportent des verres à base de soufre ou de sélénium.

15 Des compositions convenant particulièrement pour la mise en oeuvre de l'invention renferment Si, Ge ou P en tant qu'élément $\underline{A}$ dans le système formateur et Li, Na ou Ag en tant qu'élément $\underline{N}$

Des systèmes modificateurs et des systèmes formateurs
 20 préférés correspondent alors respectivement à SiS_2 , GeS_2 ou P_2S_5 et à Li_2S , Na_2S ou Ag_2S .

D'une manière préférée, dans ces différents types de matériaux $\underline{R}$ représente un cation de mobilité élevée tel que Ag.

25 Des matériaux également avantageux renferment un cation intéressant du point de vue de sa légèreté tel que Li.

Les valeurs des indices $\underline{x}$, $\underline{y}$ et $\underline{z}$ dépendent de l'étendue du domaine de vitrification d'un matériau vitreux
 30 donné et sont aisément déterminées expérimentalement par exemple par diffraction des rayons X.

L'expérience permet également de déterminer dans chaque cas la valeur optimale de ces indices au regard de la conductivité cationique.

35 L'invention concerne également un procédé de fabrication de matériaux dopés définis ci-dessus.

Selon ce procédé, on dissout simultanément, dans un

matériau vitreux constitué d'un composé formateur de réseau et d'un composé modificateur de réseau, deux ou plusieurs sels dopants, selon les proportions compatibles avec le domaine vitreux du verre considéré, en opérant à l'abri de l'air, quand $R = S, Se$, notamment sous vide, à une température suffisante, notamment de l'ordre de 700 à 1000°C pour obtenir la fusion du verre et des sels dopants et la dissolution recherchée.

Comme indiqué ci-dessus, l'étude par les inventeurs du dopage de matériaux vitreux a montré l'effet inattendu, au niveau des propriétés de conductivité du verre de basé, résultant de la dissolution de deux sels dopants ou plus.

D'une manière particulièrement avantageuse, on observe en effet une augmentation de conductivité supérieure à celle résultant de la dissolution de la même quantité, en fraction molaire, d'un seul sel.

Ces propriétés de conductivité élevée, observée pour bon nombre de matériaux dopés à basse température, les rendent précieux dans de nombreuses applications électrochimiques, tout spécialement en tant qu'électrolytes solides.

L'invention vise donc également les applications électrochimiques de ces matériaux et les dispositifs électrochimiques tout solide les renfermant en tant qu'électrolytes, tels qu'accumulateurs, piles, afficheurs électrochimiques. Ces électrolytes peuvent être mis en oeuvre sous forme massive ou sous forme de verre broyé puis compacté ou encore sous forme de film mince.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront dans les exemples qui suivent. Les conductivités électriques rapportées dans ces exemples, et d'une manière générale dans la description, sont mesurées par la méthode de l'impédance complexe (voir Ravaine et Souquet dans J.Chim.Phys. t. 71, 1974, p. 693).

EXEMPLE 1 : Préparation du matériau de formule

$0,36 \text{ GeS}_2, 0,24 \text{ Li}_2\text{S}, 0,4(0,9 \text{ LiI}, 0,1 \text{ LiBr})$.

On mélange, à l'état finement broyé et selon les proportions permettant d'obtenir la stoechiométrie ci-dessus, le verre $0,24 \text{ Li}_2 \text{ S}, 0,36 \text{ GeS}_2$ avec LiI et LiBr , puis on introduit le mélange dans un tube en graphite vitreux placé dans des ampoules de silice.

Ces ampoules sont ensuite scellées sous vide secondaire, sous une pression résiduelle de $1,3$ à $13 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

Le mélange est fondu en soumettant les ampoules à une température de l'ordre de 700 à 800°C , durant 2 heures.

On effectue ensuite une trempe rapide à l'air puis on procède à un recuit à une température inférieure de 20 à 30°C à la température de transition vitreuse.

Le matériau obtenu, répondant à la structure ci-dessus est jaune transparent.

Sa conductivité ionique σ_i à 25°C , est de $4 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ alors que celle du verre $0,24 \text{ Li}_2 \text{ S}, 0,36 \text{ GeS}_2, 0,4 \text{ LiI}$ est de $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

EXEMPLE 2 : Préparation du matériau de formule $0,3 \text{ GeS}_2; 0,3 \text{ GeS}_2, 0,3 \text{ Ag}_2\text{S}, 0,4 (0,9 \text{ Ag I}, 0,1 \text{ Ag Br})$

On opère comme dans l'exemple 1, mais la fusion est réalisée à 1000°C durant 1 h. et le recuit à 200°C .

Le matériau obtenu de couleur rouge brun répond à la structure ci-dessus. Sa conductivité ionique σ est de $9,3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à -23°C et apparaît donc deux fois supérieure à celle du verre de même composition mais dopé uniquement par AgI qui est de $4,4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à -23°C .

EXEMPLE 3 : Réalisation de piles du type "pile bouton"

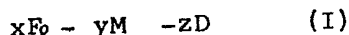
Pour élaborer la chaîne électrochimique, on utilise une anode en lithium ou un alliage

Li Al , comme masse active cathodique, du sulfure de titane ou du sulfure de fer, mélangé avec du verre broyé et comme électrolyte, le matériau vitreux

dopé de l'exemple 1 ou 2. On obtient des densités de courant supérieures à $100 \mu \text{ A/cm}^2$.

REVENDICATIONS

1. Matériaux vitreux à base d'un verre dopé comportant un système formateur et un système modificateur de réseau, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale I :



5

dans laquelle :

- F_0 représente le système formateur de réseau et comprend un composé de type $A_a R_b$, ou plusieurs composés de ce type différents les uns des autres, A étant choisi parmi
10 Si, Ge, P, S, B, Nb, As, V, Cr, Mo, et R parmi O, S,

Se,

- M représente le système modificateur de réseau de type $N_m R_c$, N étant choisi parmi Li, Na, K, Ag et R présentant indépendamment l'une des significations données
15 ci-dessus pour les composés formateurs de réseaux,

- D représente au moins deux sels dopants de type $N_m Y_p$, la signification de N dans le groupe NY étant pour chaque sel identique à celle de N dans le groupe NR , Y présentant dans chacun de ces sels des significations différentes choisies parmi I, Br, Cl, F, ClO_4 , CF_3 , SO_3 , SCN, SO_4 ;
20

- a , b ; m , c et n , p représentent les indices correspondant à la stoechiométrie des constituants dans un groupe donné et,

- x , y et z , dont la somme est égale à 1, représentent
25 les indices correspondant aux fractions molaires globales respectivement du ou des composés constituant le système formateur, le système modificateur et le sel dopant du matériau, les valeurs de ces indices étant compatibles avec le domaine vitreux d'un matériau donné, sous réserve que
30 F ne représente pas un système formateur, B_2O_3 ou $B_2O_3-SiO_2$, et M un système modificateur Li_2O lorsque D est un sel mixte de $(LiCl)_2$ et Li_2SO_4 .

2. Matériaux selon la revendication 1, caractérisés en ce que D représente plus de deux sels dopants, en particulier, trois.

3. Matériaux selon la revendication 1, caractérisés en ce que D représente deux sels dopants.

4. Matériaux selon la revendication 2 ou 3, caractérisés en ce que R comporte deux composés formateurs, selon des proportions respectives x_1 et x_2 , dont les valeurs répondent aux définitions données pour x.

5. Matériaux selon la revendication 2 ou 3, caractérisés en ce que R représente un seul composé formateur de réseau, selon une proportion x définie ci-dessus.

6. Matériaux vitreux selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisés en ce qu'ils sont choisis dans le groupe comprenant les verres à base d'oxydes, en particulier pour le système formateur parmi SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 et pour le système modificateur parmi Li_2O , Na_2O , K_2O et Ag_2O , les verres à base de soufre ou de sélénium en particulier parmi ceux dans lesquels A représente Si, Ge ou P et N, Li, Na ou Ag.

7. Matériaux selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels R représente Ag ou Li.

8. Matériaux vitreux caractérisés en ce qu'il s'agit de 0,36 GeS_2 , 0,24 Li_2S , 0,4 (0,9LiI, 0,1 LiBr) et de 0,3 GeS_2 , 0,3 Ag_2S , 0,4 (0,9AgI, 0,1 Ag Br).

9. Procédé de préparation des matériaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on dissout simultanément, dans un matériau vitreux constitué d'un composé formateur de réseau et d'un composé modificateur de réseau, deux ou plusieurs dopants, selon des proportions compatibles avec le domaine vitreux du verre considéré, en opérant à l'abri de l'air, notamment sous vide, à une température suffisante, notamment de

l'ordre de 700 à 800°C, pour obtenir la fusion du verre et la dissolution recherchée des sels dopants.

10. Matériaux vitreux selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisés en ce qu'ils se présentent sous forme massive ou sous forme de verre broyé puis compacté ou encore sous forme de film mince.

11. Electrolytes solides, caractérisés en ce qu'ils comportent un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou 10.

10 12. Dispositifs électrochimiques, tels qu'accumulateurs, piles, afficheurs comportant un électrolyte selon la revendication 11.