

A2

**DEMANDE  
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

**N° 80 23197**

Se référant : au brevet d'invention n° 78 08 662 du 24 mars 1978.

(54)

Générateur au lithium.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). H 01 M 6/16.

(22)

Date de dépôt ..... 30 octobre 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 7-5-1982.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE, résidant en  
France.

(72)

Invention de : Raymond Brec, Alain Dugast et Alain Le Mehaute.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Pierre Belloc, SOSPI,  
14-16, rue de la Baume, 75008 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) : 1<sup>er</sup>, n° 80 08 385.

Générateur au lithium

On a décrit au brevet principal un générateur électrochimique comportant une électrode positive et une électrode négative en contact avec un électrolyte liquide, caractérisé par le fait que ladite électrode positive comporte un composé actif de formule générale  $A_x M_y S_z$  dans laquelle A est un métal alcalin notamment le lithium, le sodium ou le potassium, M est un métal de transition notamment le fer, le cuivre, le plomb ou le nickel, S est du soufre ou du selenium, x étant compris entre 0 et 2, y étant compris entre 1 et 2 et z étant compris entre 1 et 4.

En poursuivant l'étude systématique de tels composés actifs, la Demanderesse a constaté que l'on peut également mettre en oeuvre le cobalt.

Elle a en outre en particulier constaté que des composés du type  $Li_x MS_2$  et  $Li_x MS_{1,5}$  et notamment  $Li_2 MS_2$  et  $Li_2 MS_{1,5}$  préparés conformément à la présente addition présentaient des propriétés électrochimiques particulièrement intéressantes, notamment une capacité élevée et stable même après un nombre élevé de cycles charge/décharge, ainsi qu'une remarquable réversibilité.

M représente notamment le nickel, le cobalt, le cuivre.

La toporéduction d'une telle structure s'effectue par intercalation d'ions alcalins dans les divers sites disponibles (octaédriques et/ou tétraédriques), des structures synthétisées.

La Demanderesse a pu établir que la structure de ces composés, est lamellaire.

L'invention a donc pour objet un générateur électrochimique comportant une électrode positive, une électrode négative en contact avec un électrolyte liquide selon la revendication 1 du brevet principal, ladite électrode positive comportant un composé actif de formule générale  $A_x M_y S_z$  dans laquelle A est un métal alcalin notamment le lithium, le sodium ou le potassium, M est un métal de transition S est du soufre ou du selenium, x étant compris entre 0 et 2, y étant compris entre 1 et 2, et z étant compris entre 1 et 4, caractérisé par le fait que ledit composé actif correspond à la formule  $Li_x MS_2$  ou  $Li_x MS_{1,5}$ , M étant choisi parmi le nickel, le cobalt et le cuivre.

- 2 -

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit donnée à titre d'exemple purement illustratif mais nullement limitatif en référence aux dessins et diagrammes annexés dans lesquels :

5 La figure 1 représente un générateur du type "bouton" selon l'invention.

Les figures 2 et 3 sont des diagrammes représentant les performances électriques de générateurs selon l'invention.

De tels composés sont préparés conformément au processus suivant :

10 On réalise un mélange de sulfure de lithium  $\text{Li}_2\text{S}$  et de 1 ou 2 moles de sulfure MS. Ce mélange est introduit dans une ampoule que l'on scelle sous vide et que l'on chauffe à une température de l'ordre de 700 à 1000°C pouvant être maintenue jusqu'à 3 semaines environ. On a obtenu ainsi le composé  $\text{Li}_2\text{MS}_2$  ou  $\text{Li}_2\text{MS}_{1,5}$  qu'on peut  
15 utiliser tel quel ou après oxydation soit par voie chimique soit par voie électrochimique pour obtenir  $\text{Li}_x\text{MS}_2$  ou  $\text{Li}_x\text{MS}_{1,5}$ .

M est choisi parmi le nickel, le cobalt et le cuivre.

La voie chimique consiste à effectuer la topoxydation par une solution d'iode dans l'acétonitrile.

20 La voie électrochimique consiste par exemple à effectuer la topoxydation dans un électrolyte tel que le dioxolanne renfermant en solution du perchlorate de lithium.

Le composé de départ  $\text{Li}_2\text{S}$  est obtenu par réaction à chaud entre un courant de sulfure de carbone et le carbonate de lithium à une  
25 température de l'ordre de 500°C.

Conformément au brevet principal de tels composés peuvent être mis en oeuvre dans des générateurs à électrode négative de lithium comme il va être rappelé dans ce qui suit.

L'électrode positive

30 Elle comporte donc ledit composé  $\text{Li}_x\text{MS}_2$  ou  $\text{Li}_x\text{MS}_{1,5}$ . En outre, elle peut comporter d'autres matériaux nécessaires pour assurer une bonne conductivité électronique ou un bon contact avec le collecteur, à savoir du carbone, du graphite, du cuivre, du nickel, du fer ou un élément de transition.

#### L'électrode négative

Elle comporte un métal alcalin notamment le lithium.

Le collecteur devra être confectionné en un matériau à faible corrosion au potentiel de cette électrode.

- 5       A titre d'exemple on pourra utiliser comme collecteur un élément des colonnes IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII de la classification périodique, ainsi que du cuivre, de l'argent, du zinc, de l'aluminium ou un quelconque de leurs alliages.

#### L'électrolyte

- 10       Il comporte un solvant organique stable vis-à-vis de l'électrode positive et de l'électrode négative, dans lequel se trouve en solution un sel de métal alcalin.

- Plus précisément, ledit solvant peut être choisi parmi le carbonate de propylène, le dioxolanne, le diméthoxyéthane, le nitrométhane,  
15 le tétrahydrofuranne, généralement les éthers cycliques, ou des éthers linéaires solides ou polymérisés.

Le sel alcalin peut être choisi parmi les perchlorates, les hexafluoroborates, les hexafluoroarséniates, les nitrates, les sulfates les méthylchlorosulfonates et autres.

- 20       L'électrolyte peut également être un polymère tel que le polyoxyéthylène dans lequel on a dissous 40% en poids de  $\text{LiClO}_4$ , ou un sel fondu, notamment un mélange de  $\text{LiCl}/\text{KCl}$  fondant à  $450^\circ\text{C}$ .

- On va donner maintenant en référence à la figure 1 un mode de réalisation pratique d'un générateur électrochimique selon l'inven-  
25 tion, du type "bouton".

Sur la figure 1, on a représenté en 1 la masse active positive, en 2 la masse active négative, et en 3 un séparateur poreux imprégné d'électrolyte. Les références 4 et 5 désignent respectivement les collecteurs positif et négatif en forme de coupelles.

- 30       La masse active positive 1 en l'occurrence  $\text{Li}_x\text{MS}_2$  est comprimée dans la coupelle 4 et cela en atmosphère d'azote sec.

- La masse active négative 2 en l'occurrence du lithium dont la capacité est voisine de  $150 \text{ mAh/cm}^2$  est comprimée sous argon dans la coupelle 5. Le séparateur 3 est du type cellulosique et il est  
35 imprégné d'électrolyte.

On va donner maintenant quelques exemples concrets selon l'inven-

- 4 -

tion.

#### 1er EXEMPLE

On mélange dans une ampoule 1 mole de  $\text{Li}_2\text{S}$  et 1 mole de  $\text{NiS}$ . Cette ampoule est scellée sous vide. En fin de réaction conduite  
5 à une température de  $790^\circ\text{C}$  durant 3 semaines on obtient environ 6g de  $\text{Li}_2\text{NiS}_2$ . L'étude cristallographique du composé obtenu révèle que son spectre aux rayons X diffère de ceux de  $\text{NiS}$  et de  $\text{NiS}_2$  d'où son originalité.

Ces spectres sont donnés dans le tableau ci-dessous.

- 5 -

	NiS		Li <sub>2</sub> NiS <sub>2</sub>		NiS <sub>2</sub>	
	4,766	(F)	3,306	(TF)	3,27	(f)
			2,986	(F)	2,83	(TF)
	2,942	(m)	2,860	(m)	2,54	(m)
5			2,692	(f)	2,32	(m)
	2,842	(tf)	2,605	(f)	2,00	(m)
			2,440	(f)	1,892	(tf)
	2,773	(TF)	2,238	(tf)	1,707	(F)
			2,028	(F)	1,634	(f)
10	2,696	(f)	1,996	(TF)	1,570	(f)
			1,872	(f)	1,514	(f)
	2,506	(TF)	1,826	(tf)	1,375	(tf)
			1,765	(tf)	1,336	(tf)
	2,396	(f)	1,726	(TF)	1,304	(f)
15			1,655	(f)	1,208	(f)
	2,225	(TF)	1,635	(f)	1,158	(f)
			1,536	(f)	1,133	(tf)
	2,092	(Tf)	1,494	(f)	1,113	(tf)
			1,452	(tf)	1,061	(f)
20	1,955	(tf)	1,436	(m)	1,053	(f)
			1,345	(f)		
	1,903	(tf)	1,316	(m)	1,035	(f)
			1,306	(m)	1,003	(f)
	1,861	(TF)	1,284	(f)	0,956	(tf)
25			1,227	(tf)		
	1,812	(F)	1,171	(m)		
			1,088	(tf)		
	1,734	(F)	1,129	(f)		
			1,104	(m)		
30	1,687	(tf)	1,053	(m)		
			1,034	(f)		
	1,652	(tf)	1,007	(f)		
			0,990	(f)		
	1,630	(m)	0,964	(f)		
35			0,951	(f)		

- 6 -

	1,595	(m)	0,903	(f)
			0,871	(f)
	1,544	(m)	0,861	(f)
			0,855	(f)
5			0,825	(f)
			0,817	(f)
			0,800	(f)

Dans ce tableau, f signifie une intensité faible

	tf	"	"	"	très faible
10	m	"	"	"	moyenne
	F	"	"	"	forte
	TF	"	"	"	très forte

Le composé  $\text{Li}_2\text{NiS}_2$  ainsi synthétisé peut être oxydé en  $\text{Li}_x\text{NiS}_2$ , au moyen d'une solution d'iode dans l'acétonitrile par exemple.

#### 15 2ème EXEMPLE

On a réalisé des générateurs du type bouton tels que décrits ci-dessus, la matière active positive comportant le composé  $\text{Li}_x\text{NiS}_2$  sous une épaisseur de 1,6mm et une surface de  $0,78\text{cm}^2$ . L'électrode négative est une feuille de lithium de 1mm d'épaisseur. L'électrolyte  
20 est du dioxolanne renfermant du  $\text{LiClO}_4$  en concentration bimolaire, la capacité étant de 72 mAh.

La courbe représentée figure 2 donne le potentiel en circuit ouvert E en volts pour des composés  $\text{Li}_x\text{NiS}_2$  en fonction de x

#### 3ème EXEMPLE

25 On a synthétisé le composé  $\text{Li}_2\text{CuS}_{1,5}$  en mélangeant 2 moles de  $\text{Li}_2\text{S}$  et 1 mole de  $\text{CuS}$  et en portant le mélange à une température de  $800^\circ\text{C}$ . Le tableau ci-dessous donne le spectre de poudre aux rayons X de ce composé comparé aux spectres de poudre de  $\text{CuS}$  et de  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

On observe également que les spectres sont distincts, ce qui  
30 corrobore l'originalité du composé.

- 7 -

$\text{Cu}_2\text{S}$		$\text{Li}_2\text{CuS}_{1,5}$		$\text{CuS}$	
d (Å)		d (Å)		d (Å)	
				tf	8,18
5		m	6,32		
		f	5,04		
		f	4,46		
	tf	4,24	tf	4,17	
	f	3,73			
10	f	3,59			
	tf	3,41			
	f	3,27	F	3,281	f 3,285
	m	2,18		m	3,22
	m	3,15	tf	3,15	
15	f	3,05		F	3,05
	m	2,94	f	2,96	
	f	2,87	f	2,81	TF 2,81
	f	2,75			
	m	2,72		F	2,72
20	f	2,66	f	2,67	
	f	2,61	tf	2,62	
	f	2,55	tf	2,55	
	m	2,52			
	m	2,47	f	2,46	
25	F	2,40			
	m	2,33		tf	2,32
	f	2,94	tf	2,27	
	m	2,21	tf	2,22	
			m	2,15	
30	tf	2,09	tf	2,10	tf 2,10
			m	2,04	tf 2,04
	f	2,00	TF	1,99	
	TF	1,98			
	m	1,95			
35	f	1,91	tf	1,92	f 1,90



- 8 -

	f	1,89			F	1,89
	F	1,88				
	f	1,80				
	f	1,79	f	1,77		
5	m	1,70	m	1,70	m	1,74
	F	1,65	f	1,65		
	tf	1,63			tf	1,63
					tf	1,61
					f	1,57
10	f	1,53	f	1,53	m	1,55
			f	1,48	tf	1,46
			m	1,41	tf	1,39
	tf	1,36	tf	1,36	tf	1,35
			f	1,33	tf	1,34
15	f	1,29	f	1,30	tf	1,28

La courbe représentée figure 3 donne le potentiel en circuit ouvert E en volts en fonction de x pour des composés  $\text{Li}_x\text{CuS}_{1,5}$  montés dans des générateurs du type de celui décrit au 2ème exemple.

#### 4ème EXEMPLE

20 On a synthétisé le composé  $\text{Li}_2\text{CoS}_2$ .

le tableau ci-dessous donne le spectre de poudre aux rayons X de ce composé comparé aux spectres de poudre de  $\text{CoS}_{1,035}$  et  $\text{CoS}_2$ .

On observe également dans ce cas que les spectres sont distincts.

2493607

- 9 -

CoS<sub>1,035</sub>

$$\text{Li}_2\text{CoS}_2$$
$$\text{CoS}_2$$
 $d \text{ (\AA)}$ 

			tf	5,72		
5			tf	4,64		
			F	3,29	tf	3,20
			f	2,99		
	f	2,93	f	2,91		
			f	2,85	F	2,77
10	f	2,54	f	2,54		
					m	2,48
			tf	2,27	m	2,26
			m	2,02		
	TF	1,95	m	1,94	m	1,96
15			tf	1,92		
			f	1,75		
			m	1,72		
	m	1,69	f	1,69	TF	1,67
			tf	1,65		
20					tf	1,60
					f	1,54
	f	1,50				
	tf	1,47			m	1,48
	f	1,41	f	1,43		
25					tf	1,34
	f	1,41	f	1,43		
					tf	1,34
	f	1,30	f	1,31	tf	1,30
	f	1,28	f	1,29		
30			f	1,27	f	1,27
			tf	1,24	f	1,24
	tf	1,20			f	1,21
	f	1,19	m	1,17	tf	1,18
	tf	1,12			tf	1,11
35	tf	1,11	m	1,10		

- 10 -

	f	1,08	tf	1,08	tf	1,09
					TF	1,06
			tf	1,04	m	1,03
	F	1,03	f	1,03		
5	F	1,02	f	1,01	f	1,01

## 5ème EXEMPLE

Les masses actives précédentes ont été utilisées dans des générateurs à électrolyte fondu du type LiCl/KCl à 450°C.

Il a été constaté dans tous les cas une excellente réversibilité des générateurs qui fonctionnent tous entre 1,3 et 2,5 volts sous 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

## 6ème EXEMPLE

La matière active est utilisée dans un générateur secondaire dont l'électrolyte est un polymère du type polyoxyéthylène dans lequel a été dissous 40% en poids de  $\text{LiClO}_4$ .

Les performances sont comparables à celles des précédents exemples.

L'invention est applicable aux générateurs portatifs pour montres, pacemakers et autres.

Bien entendu l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés, mais elle en couvre au contraire toutes les variantes.

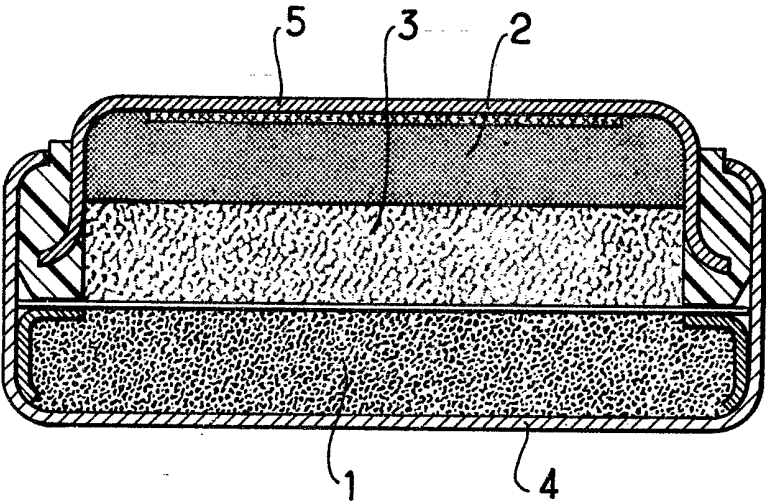
## REVENDECATIONS

- 1/ Générateur électrochimique comportant une électrode positive, une électrode négative en contact avec un électrolyte liquide selon la revendication 1 du brevet principal, ladite électrode positive
- 5 comportant un composé actif de formule générale  $A_x M_y S_z$  dans laquelle A est un métal alcalin notamment le lithium, le sodium ou le potassium, M est un métal de transition, S est du soufre ou du selenium, x étant compris entre 0 et 2, y étant compris entre 1 et 2, et z étant compris entre 1 et 4, caractérisé par le fait que ledit
- 10 composé actif répond à la formule  $Li_x MS_2$  ou  $Li_x MS_{1,5}$ , M étant choisi parmi le nickel, le cobalt et le cuivre.
- 2/ Générateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit composé actif est  $Li_2 CuS_{1,5}$  ou  $Li_2 CoS_2$  ou  $Li_2 NiS_2$ .
- 3/ Générateur selon l'une des revendications précédentes caractérisé
- 15 par le fait que ladite électrode positive comporte en outre un corps choisi parmi le carbone, le graphite, le cuivre, le nickel, le fer et tout élément de transition de la classification périodique.
- 4/ Générateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite électrode négative comporte du lithium.
- 20 5/ Générateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit électrolyte comprend un solvant organique dans lequel est dissous un sel de lithium.
- 6/ Générateur selon la revendication 5, caractérisé par le fait que ledit solvant organique est choisi dans le groupe comportant
- 25 le carbonate de propylène, le dioxolanne, le diméthoxyéthane, le tétrahydrofuranne, les éthers cycliques, et les éthers linéaires polymérisés.
- 7/ Générateur selon la revendication 5, caractérisé par le fait que ledit sel est choisi dans le groupe comportant les perchlorates,
- 30 les hexafluoroborates, les hexafluoroarséniates, les nitrates, les sulfates, les méthylchlorosulfonates.
- 8/ Générateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit électrolyte comprend un polymère tel que le polyoxyéthylène comportant en solution du perchlorate de lithium à raison de 40%
- 35 en poids environ.
- 9/ Générateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait

que ledit électrolyte comprend un mélange de chlorure de lithium et de chlorure de potassium à l'état fondu.

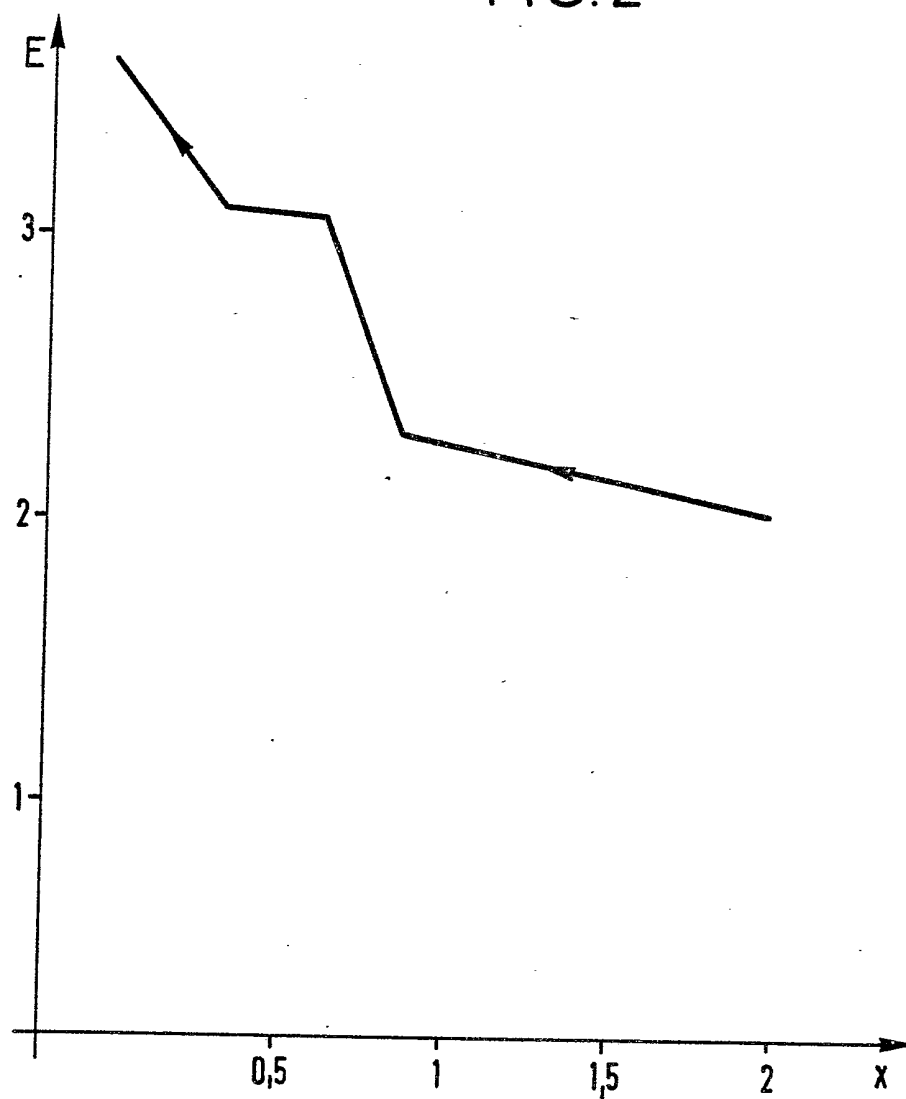
- 10/Procédé de fabrication de matière active positive pour générateur électrochimique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé
- 5 par le fait qu'on réalise un mélange de sulfure de lithium avec un sulfure dudit métal M, on chauffe ledit mélange en ampoule scellée et sous vide à une température de l'ordre de 700 à 1000°C pouvant être maintenue 3 semaines de manière à obtenir le composé  $\text{Li}_2\text{MS}_2$  ou  $\text{Li}_2\text{MS}_{1.5}$ .
- 10 11/ Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait qu'on oxyde ensuite ledit composé de façon à obtenir un composé de formule  $\text{Li}_x\text{MS}_2$  ou  $\text{Li}_x\text{MS}_{1.5}$ .
- 12/ Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que ladite oxydation est effectuée par voie chimique par une solution
- 15 d'iode dans l'acétonitrile.
- 13/ Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait ladite oxydation est effectuée par voie électrochimique dans un électrolyte comportant une solution dans le dioxolanne de perchlorate de lithium.

FIG.1



2/3

FIG. 2



3/3

FIG. 3

