

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

N° 80 08385

Se référant : au brevet d'invention n° 78 08662 du 24 mars 1978.

(54)

Générateur au lithium.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 4/40, 6/16.

(22)

Date de dépôt 15 avril 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° 52 du 24-12-1981.

(71)

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

(72)

Invention de : Alain Dugast, Raymond Brec 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) :

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 des composés du type $Li_x FeS_2$ et $Li_x Fe_2 S_3$ et notamment $LiFeS_2$ et $LiFe_2 S_3$ 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.

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

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

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'une matière active positive pour générateur électrochimique à électrolyte liquide selon la revendication 1 du brevet principal, ladite matière active positive présentant la 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 de selenium, x étant compris entre 0 et 2, y étant compris entre 1 et 2, et z étant compris entre 1 et 4, ledit composé actif répondant à l'une des formules $Li_x FeS_2$ et $Li_x Fe_2 S_3$, caractérisé par le fait que l'on mélange du sulfure de lithium $Li_2 S$ et du sulfure de fer FeS dans la proportion de 1 mole de $Li_2 S$ pour 1 ou 2 moles de FeS et qu'on chauffe le mélange en ampoule scellée à une température ne dépassant pas $885^\circ C$ pendant 1 à 3 semaines de façon à obtenir le composé $Li_2 FeS_2$ ou $Li_2 Fe_2 S_3$ respectivement.

Ledit composé actif est préparé successivement en mélangeant du sulfure de lithium et du sulfure de fer, dans la proportion de 1 mole de Li_2S pour 1 ou 2 moles de FeS en chauffant le mélange en ampoule scellée à une température inférieure à 885°C maintenue entre 5 1 et 3 semaines de sorte à obtenir le composé Li_2FeS_2 ou Li_2FeS_3 respectivement puis en effectuant le cas échéant l'oxydation de ce dernier composé.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit donnée à titre d'exemple purement illustratif 10 mais nullement limitatif en référence aux dessins et diagrammes annexés dans lesquels :

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

Les figures 2 à 5 sont des diagrammes représentant les perfor- 15 mances électriques de générateurs selon l'invention.

De tels composés sont préparés conformément au processus suivant :

On réalise un mélange de sulfure de lithium Li_2S et de 1 ou 2 moles de sulfure de fer FeS tel que la troilite. Ce mélange est introduit dans une ampoule que l'on scelle et que l'on chauffe à 20 une température de l'ordre de 885°C pouvant être maintenue jusqu'à 3 semaines environ. On a obtenu ainsi le composé Li_2FeS_2 ou $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$ qu'on peut utiliser tel quel ou après oxydation soit par voie chimique soit par voie électrochimique pour obtenir Li_xFeS_2 ou $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{S}_3$.

La voie chimique consiste à effectuer la topoxydation par 25 une solution d'iode dans l'acétronitrile.

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 Li_2S est obtenu par réaction à chaud entre 30 un courant de sulfure de carbone et le carbonate de lithium à une température de l'ordre de 500°C .

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

35 L'électrode positive

Elle comporte donc ledit composé Li_xFeS_2 ou $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{S}_3$ et en

particulier LiFeS_2 et LiFe_2S_3 . 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.

5 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.

10 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.

En outre les carbures, nitrures ou borures de ces composés peuvent être utilisés.

15 L'électrolyte

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.

20 Plus précisément, ledit solvant peut être choisi parmi le carbonate de propylène, le dioxolanne, le diméthoxyéthane, le nitrométhane, le tétrahydrofuranne, généralement, les esters cycliques.

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

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

30 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.

La masse active positive 1 en l'occurrence LiFeS_2 est comprimée dans la coupelle 4 et cela en atmosphère d'azote sec.

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

imprégné d'électrolyte.

On va donner maintenant quelques exemples concrets de réalisation de générateurs selon l'invention.

1er exemple

- 5 On a réalisé des générateurs du type bouton tels que décrits ci-dessus, la matière active positive comportant le composé LiFeS_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 est du dioxolanne renfermant du LiClO_4 en concentration bimolaire, 10 la capacité est de 72 mAh.

Pour l'analyse de l'énergie libre standard ces générateurs ont été soumis à une charge et à une décharge qui, à partir de LiFeS_2 (Point A sur la figure 2) sont effectuées de la manière suivante :

- forme du courant imposé : 100 mA pendant 10h, puis 0 mA pendant 15 14h, un tel cycle pouvant être répété de 1 à 10 fois.
- relevé du potentiel d'équilibre toutes les 24h après la période de relaxation,
- limite d'analyse: Li_2FeS_2 avec ENO et Li_2FeS_2 .

- 20 La courbe représentée figure 2 donne le potentiel en circuit ouvert U en volts en fonction de la capacité Q en faraday/mole.

Cette courbe illustre en outre le niveau de remplissage des sites lithium.

- Le point Q = 0 correspond à FeS_2 (x = 0)
- Le point Q = 1 correspond à LiFeS_2 (x = 1)
- 25 Le point Q = 2 correspond à Li_2FeS_2 (x = 2)

On observe qu'entre LiFeS_2 et FeS_2 le système est pseudobiphasé ou biphasé tandis qu'il est monophasé entre LiFeS_2 et Li_2FeS_2 ce qui revient à dire que LiFeS_2 et Li_2FeS_2 représentent le même composé, mais à des niveaux de réduction différents.

- 30 2ème exemple

Le composé Li_2FeS_2 est préparé conformément à ce qui précède, puis broyé sous argon.

- On réalise alors une suspension de ce composé dans l'acétonitrile préalablement deshydraté sur alumine. Puis on rajoute dans cette 35 suspension une certaine quantité d'iode de manière à effectuer la synthèse de composés du type Li_xFeS_2 avec x compris entre 0 et 2.

Les composés $\text{Li}_{0,6}\text{FeS}_2$, $\text{Li}_{1,13}\text{FeS}_2$, $\text{Li}_{1,20}\text{FeS}_2$ et $\text{Li}_{1,57}\text{FeS}_2$ sont ainsi synthétisés et on a réalisé leurs spectres de rayons X qui mettent en évidence leur identité de structure.

Ces composés peuvent être également utilisés dans des générateurs électrochimiques.

3ème exemple

On a réalisé un générateur du type secondaire dont la masse positive en l'occurrence LiFeS_2 présente une épaisseur de 1mm pour une surface de $0,78\text{cm}^2$. La capacité est de 20 mAh. L'électrolyte est formé de dioxolanne ayant en solution du perchlorate de lithium en concentration bimolaire.

Le générateur a été soumis à des cycles charge/décharge limités sous une intensité de 2mA/cm^2 . Les courbes représentées figure 3 donnent le potentiel U en volts en fonction de la capacité Q en faraday/mole.

Les courbes A et B représentent ces paramètres respectivement aux 2e cycle et au 60e cycle.

Les abscisses 1.2 et 1.65 correspondent respectivement aux composés $\text{Li}_{1,2}\text{FeS}_2$ et $\text{Li}_{1,65}\text{FeS}_2$ représentant les états de charge limites choisis pour le cyclage.

4ème exemple

On a réalisé des générateurs secondaires dont l'électrode positive constituée de $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$ présente une épaisseur de 1mm pour $0,78\text{cm}^2$ de surface apparente, soit une capacité de 10 mAh. Les générateurs sont soumis aux mêmes tests que dans l'exemple n°1 et les résultats sont donnés à la figure 4. On observe que le nombre d'équivalents accessibles est sensiblement la même qu'avec LiFeS_2 .

5ème exemple

On met en oeuvre à l'électrode positive le composé LiFe_2S_3 comme dans l'exemple 3. Ce générateur est mis en cyclage limité sous 2mA/cm^2 . Les références A et B sur la figure 5 correspondent aux courbes de charge et décharge aux 1er et 80e cycle.

L'invention est mise en oeuvre dans les 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.

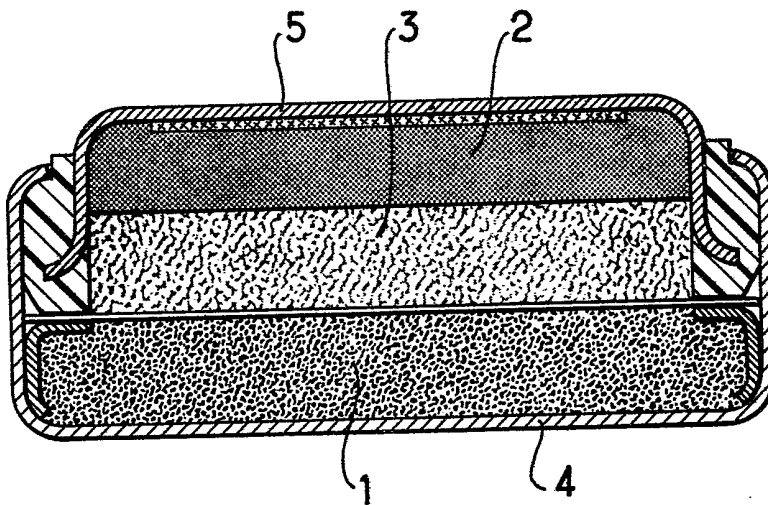
REVENDECATIONS

- 1/ Procédé de fabrication d'une matière active positive pour générateur électrochimique à électrolyte liquide selon la revendication 1 du brevet principal, ladite matière active positive présentant la 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, ledit composé actif répondant à l'une des formules $Li_x FeS_2$ et $Li_x Fe_2 S_3$ caractérisé par le fait que l'on mélange du sulfure de lithium $Li_2 S$ et du sulfure de fer FeS dans la proportion de 1 mole de $Li_2 S$ pour 1 ou 2 moles de FeS et qu'on chauffe le mélange en ampoule scellée à une température ne dépassant pas 885°C pendant 1 à 3 semaines de façon à obtenir le composé $Li_2 FeS_2$ ou $Li_2 Fe_2 S_3$ respectivement.
- 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on oxyde ensuite ledit composé de façon à obtenir un composé de formule $Li_x FeS_2$ ou $Li_x Fe_2 S_3$ avec x supérieur à 0 et inférieur à 2.
- 3/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que ladite oxydation est effectuée par voie chimique par une solution d'iode dans l'acétonitrile.
- 4/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que ladite oxydation est effectuée par voie électrochimique dans un électrolyte comportant une solution dans le dioxolanne de perchlorate de lithium.
- 5/ Matière active positive pour générateur électrochimique à électrolyte liquide, caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 4.
- 6/ Générateur électrochimique comportant une électrode positive et une électrode négative en contact avec un électrolyte liquide, caractérisé par le fait que ladite électrode positive contient une matière active selon la revendication 5.
- 7/ Générateur selon la revendication 6, caractérisé 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.

- 8/ Générateur selon la revendication 6, caractérisé par le fait que ladite électrode négative comporte un desdits métaux A.
- 9/ Générateur selon la revendication 8, caractérisé par le fait que ledit métal A est le lithium.
- 5 10/ Générateur selon la revendication 6, caractérisé par le fait que ledit électrolyte comprend un solvant organique dans lequel est dissous un sel dudit métal alcalin A.
- 11/ Générateur selon la revendication 10, caractérisé par le fait que ledit solvant organique est choisi dans le groupe comportant
- 10 le carbonate de propylène, le dioxolanne, le diméthoxyethane, le nitrométhane, le tétrahydrofuranne, et les esters cycliques.
- 12/ Générateur selon la revendication 10, caractérisé par le fait que ledit sel est choisi dans le groupe comportant les perchlorates, les hexafluoroborates, les hexafluoroarséniates, les nitrates, les
- 15 méthylchlorosulfonates.

1/3

FIG.1



2/3

FIG.2

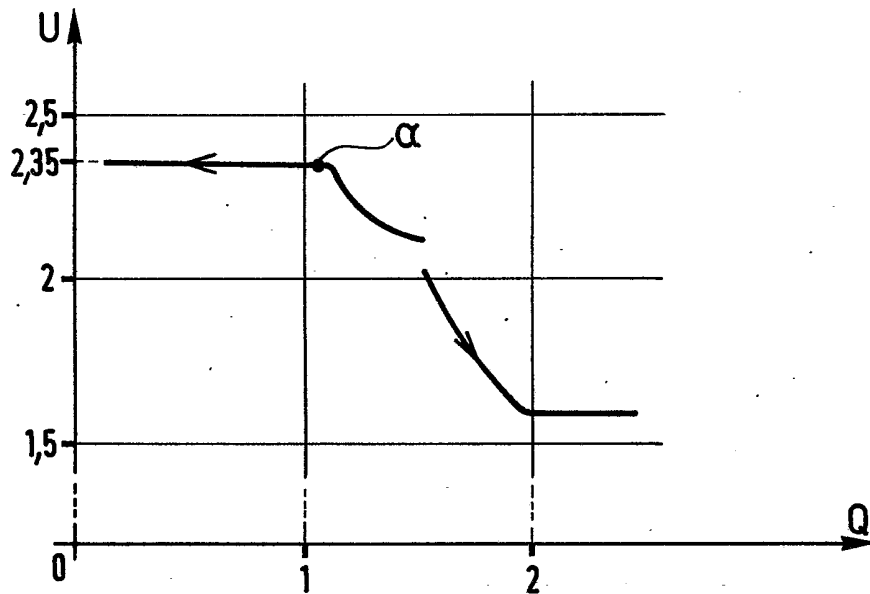
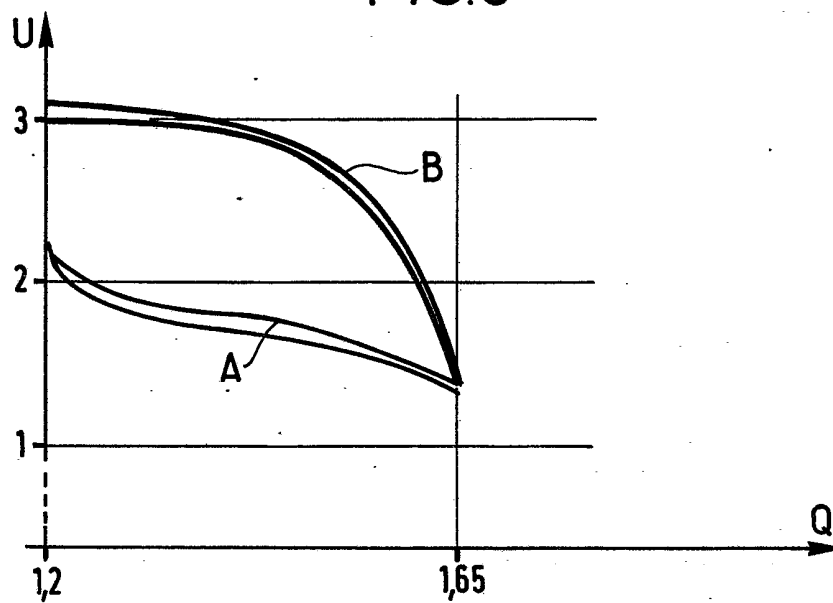


FIG.3



3/3

FIG.4

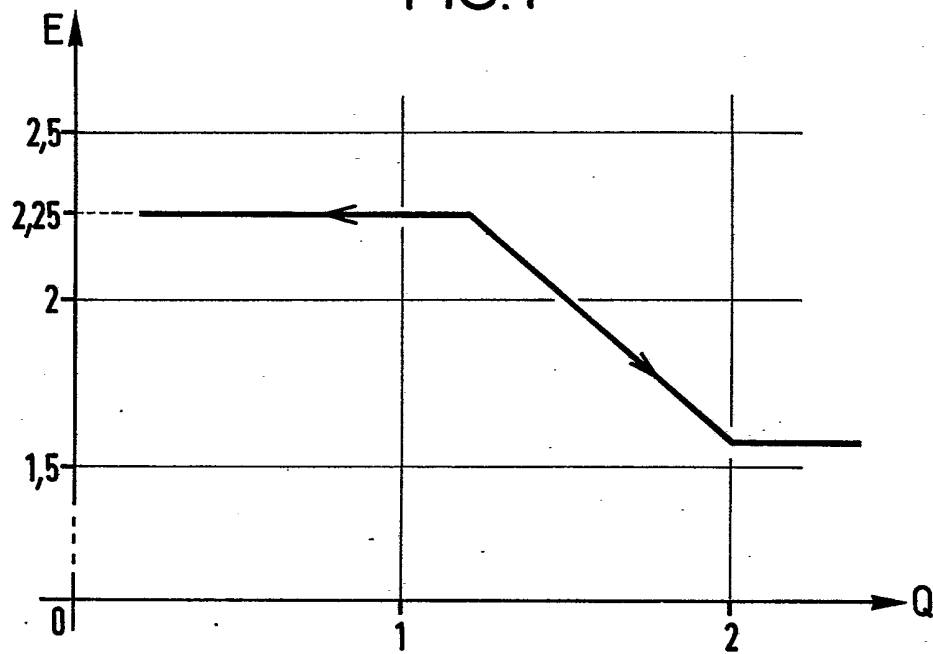


FIG.5

