

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 05568

(54) Nouveaux générateurs électrochimiques solides, procédés de préparation de ces générateurs et ébauches de générateur pour la mise en œuvre de ces procédés.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 6/18, 10/36.

(22) Date de dépôt 20 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 24-9-1982.

(71) Déposant : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS), résidant en France.

(72) Invention de : François Beniere, Jean-Pierre Louboutin et Juan Isidro Franco.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Michel Lemoine,
13, bd des Batignolles, 75008 Paris.

BREVET D'INVENTION

L'invention a pour objet de nouveaux générateurs électrochimiques à superconducteurs ioniques et à polymères semi-conducteurs entièrement solides et fonctionnant à température ordinaire.

5

Dans un article publié dans "LA RECHERCHE" n° 52 de janvier 1975 et consacré aux superconducteurs ioniques, l'un des coauteurs de la présente invention, le Professeur F. BENIERE, a décrit la composition et les propriétés principales des
10 superconducteurs ioniques et a précisé qu'on en attendait la réalisation d'accumulateurs solides d'électricité. Les principaux superconducteurs ioniques connus à l'heure actuelle et fonctionnant notamment à la température ordinaire peuvent être rangés dans deux catégories. La première catégorie comprend
20 les dérivés d'addition de l'iodure d'argent AgI dont le prototype est l'iodure mixte d'argent et de rubidium de composition stoechiométrique $RbAg_4I_5$. Les autres dérivés de cette famille sont obtenus en remplaçant, soit le rubidium par un autre cation

monovalent (potassium K^+ , ion ammonium NH_4^+ , etc.), soit l'iode par un mélange en toutes proportions d'halogénure ou de chalcogénure. La deuxième catégorie comprend l'alumine bêta dopée
5 par des cations monovalents, plus particulièrement l'alumine bêta dopée par un oxyde métallique (Na_2O , Li_2O , Ag_2O , etc.) qui est en général désignée simplement, en tant que superconducteur ionique, par "alumine bêta".

10 L'invention a notamment pour but de créer un générateur électrochimique non rechargeable (pile) ou rechargeable (accumulateur) qui soit capable de fonctionner à la température ordinaire en délivrant des f.é.m. (forces électromotrices) et des densités de courant de valeurs suffisantes et bien repro-
15 ductibles.

Pour atteindre ce but, le générateur électrochimique conforme à l'invention est essentiellement caractérisé en ce qu'il comprend :

- 20 - deux électrodes usuelles, métalliques ou en graphite ;
- un électrolyte solide à superconducteur ionique ;
- un polymère semi-conducteur rendu, par dopage, conducteur de l'électricité de type p et générateur de la ma-
25 tière active positive de la réaction électrochimique ;
- un corps solide générateur de matière active négative pouvant être un polymère semi-conducteur rendu, par dopage, conducteur de l'électricité de type n.

30 Le corps solide, générateur de matière active négative peut être un métal tel que l'argent (argent fritté ou feuille d'argent) ou de préférence un polymère semi-conducteur rendu, par dopage, conducteur de l'électricité et générateur du susdit
35 métal, généralement d'un métal alcalin ou de l'argent.

Comme polymère semi-conducteur dopé, on choisit de préférence le polyacétylène $(CH)_n$ bien que d'autres polymères, tels

que le paraphénylène, puissent également être utilisés avec intérêt. Par matière active positive, on entend de préférence l'iode bien que le chlore et le brome puissent aussi convenir. C'est ainsi que, comme polymère semi-conducteur générateur de matière active positive, celui qui semble donner les meilleurs résultats est le polyacétylène dopé à l'iode $(CHI_2)_n$. Comme polymère semi-conducteur générateur de matière active négative, on peut utiliser avec profit du polyacétylène ou du paraphénylène dopé au sodium, au potassium, à l'argent, etc.

Autant qu'on puisse le savoir, les propriétés conductrices de l'électricité que possèdent les copolymères semi-conducteurs dopés ont seules attiré jusqu'ici l'attention des chercheurs et leur application dans les générateurs électrochimiques en tant que générateurs de matière active ne découle pas d'une manière évidente de l'état de la technique.

Les générateurs électrochimiques conformes à l'invention ont pour avantages principaux :

- en raison de leur état entièrement solide, une étanchéité complète ainsi que la possibilité de fonctionner dans toutes les positions et d'être soumis à des accélérations importantes ;
- un fonctionnement normal dans une large gamme de température de part et d'autre de la température ambiante ($-90^{\circ}C$ à $+120^{\circ}C$) ;
- une densité de courant importante (jusqu'à 1 mA par cm^2).

L'invention a également pour objet des procédés de préparation des générateurs électrochimiques qui viennent d'être définis.

Alors que le dopage des polymères par voie électrochimique en phase liquide a été publié l'an dernier aux Etats-Unis, la possibilité d'effectuer le dopage en phase solide ne semble pas, jusqu'à présent, avoir été signalée ni même évoquée. Les

auteurs du présent brevet ont mis au point cette méthode (procédé décrit dans un pli cacheté à l'Académie des Sciences, Paris, France) et on utilise ce procédé dans une variante de la présente invention. On prépare une ébauche de générateur

5 comprenant au départ :

- les électrodes ;
- l'électrolyte solide constituée du superconducteur ionique (exemple : RbAg_4I_5) ;
- 10 - un polymère non dopé devant être rendu semi-conducteur de type p par dopage et, du même coup, générateur de la matière active positive (exemple : iode) ;
- un générateur de matière active négative qui peut être un métal, un amalgame ou, mieux, un polymère non dopé
- 15 devant être rendu semi-conducteur de type n par dopage et, du même coup, générateur de la matière active négative (exemples : argent, sodium).

Trois aspects de ce procédé de préparation
20 vont être définis ci-après.

Pour préparer un générateur électrochimique dont le, ou chaque, élément comprend, en tant qu'électrolyte solide, de l'iodure d'argent AgI et, en tant que générateur de matière active positive, un polymère semi-conducteur dopé
25 à l'iode, on prépare une ébauche de générateur électrochimique en remplaçant initialement l'iodure d'argent par de l'argent pur et on fait fonctionner le générateur électrochimique, ce qui assure la formation spontanée de l'électrolyte solide par migration dans l'argent d'ions iode provenant du polymère dopé.
30

Pour préparer un générateur électrochimique dont le, ou chaque, élément comprend, en tant qu'électrolyte solide, du RbAg_4I_5 ou l'un de ses dérivés et où le générateur de matière active positive est un polymère organique
35 rendu semi-conducteur de type p par dopage et simultanément générateur de la matière active iode, on prépare une ébauche de générateur électrochimique en y incorporant initiale-

ment le polymère organique à l'état non dopé ; puis, au cours de la première charge, on fait passer dans l'ébauche un courant de charge, ce qui assure à la fois la semi-conduction de type p du polymère semi-conducteur et son absorption d'iode par migration d'ions iode provenant de l'électrolyte solide.

Pour préparer un générateur électrochimique dont le, ou chaque, élément comprend, en tant qu'électrolyte solide, du RbAg_4I_5 ou l'un de ses dérivés et où le générateur de matière active négative est un polymère organique rendu semi-conducteur de type n par dopage et simultanément générateur de la matière active argent, on prépare une ébauche de générateur électrochimique en y incorporant initialement le polymère organique à l'état non dopé ; puis, au moment où le générateur doit être activé pour la première fois, on fait passer dans l'ébauche un courant de charge, ce qui assure simultanément la semi-conduction de type n du polymère et son absorption de matière active négative par migration d'ions argent provenant de l'électrolyte solide.

On peut ainsi stocker des ébauches de générateur électrochimique qui ne risquent pas de se dégrader aussi longtemps que l'on ne leur a pas fait subir leur première charge. En effet, c'est au cours de la première charge que le passage du courant transforme partiellement l'électrolyte solide en matière active (exemples : argent pour la matière active négative, iode pour la matière active positive).

L'invention a enfin pour objet les ébauches de générateur pour la mise en oeuvre des procédés susvisés.

L'invention va être maintenant exposée plus en détail à l'aide de modes de réalisation préférés qui sont illustrés par les dessins annexés.

La figure 1 représente schématiquement un générateur électrochimique conforme à l'invention, à un seul élément ;

La figure 2 représente un générateur électrochimique conforme à l'invention, à plusieurs éléments ;

La figure 3 est une courbe de décharge d'un générateur électrochimique conforme à l'invention.

Le générateur électrochimique à un seul élément qui est représenté à la figure 1 comprend :

- une électrode métallique 1, par exemple en platine ou en tantale, ou à conduction métallique, par exemple en graphite, ou analogue ;
- un compartiment de polymère semi-conducteur générateur de matière active positive 2, par exemple de polyacétylène générateur d'iode $(CHI_y)_n$;
- un électrolyte à superconducteur ionique 3, par exemple en iodure d'argent AgI, en iodure mixte Rb Ag. I, ou K Ag. I, en alumine bêta dopée, etc. ;
- un compartiment 4 de métal, par exemple en argent (fritté ou en feuille), ou en polymère semi-conducteur générateur de métal alcalin (polyacétylène générateur de sodium, polyparaphénylène générateur de potassium, etc.) ;
- une électrode métallique 5, par exemple en argent, en platine ou analogue.

Le générateur électrochimique qui est représenté à la figure 2 est constitué de plusieurs éléments en série, par exemple trois éléments dont chacun comprend les trois constituants 2, 3 et 4 du mode de réalisation précédent et qui sont reliés électriquement entre eux par un plaquage 6 de métal noble (or, platine) ou passivé (tantale, niobium, etc.). Aux constituants extérieurs 2 et 4 de l'empilement des trois éléments, sont adaptées des électrodes 1 et 5, analogues à celles qui sont désignées par les mêmes chiffres de référence à la figure 1. Ces éléments sont logés dans un cylindre 7 qui est obturé par des bouchons de résine 8, les électrodes 1 et 5 traversant ces bouchons 8.

Pour préparer les constituants du générateur électrochimique que selon le mode de réalisation de la figure 1 ou 2, on procède en général de la façon suivante :

1°) Préparation du polyacétylène dopé 2.

Polyacétylène pur préparé par polymérisation de l'acétylène sur le catalyseur ZIEGLER-NATTA et conservé à l'abri de l'air. Masse volumique : $0,195 \text{ g.cm}^{-3}$; épaisseur du film : 2,42 mm. Dopage à l'iode par immersion pendant 17 heures dans une solution d'iode dans le pentane à la concentration de 1 g d'iode par litre de pentane. La concentration d'iode

atteinte dans le polymère est de 75% en poids (poids d'iode / poids de polyacétylène), ce qui correspond à la fraction molaire $I/C = 0,0768$, soit la formule $(CHI_{0,0768})_n$. Des disques de 1,3 cm de diamètre sont préparés à l'emporte-pièce avec ce polyacétylène dopé.

2°) Préparation de l'électrolyte solide 3.

- *RbAg₄I₅*.

Des poudres d'iodure d'argent et d'iodure de rubidium très finement divisées sont intimement mélangées en proportions stoechiométriques puis soumises à des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée pour obtenir l'iodure mixte dans sa phase bêta. Après réaction, la poudre est frittée à une pression de 4 tonnes par cm² en pastilles de 1,3 cm de diamètre pendant 5 minutes.

15 - *Alumine bêta dopée.*

Après obtention de barreaux d'alumine bêta obtenus par frittage-desséchage à haute température de l'alumine pure et de l'oxyde, on usine par polissage mécanique des plaquettes ou des disques de 500 μ d'épaisseur.

20

3°) Préparation de l'électrode génératrice de matière active négative 4 :

- *Argent.*

De la poudre d'argent fin (très haute pureté) est frittée à la pression de 5 tonnes par cm² en pastilles de 1,3 cm de diamètre.

25

- Polyacétylène dopé à l'argent.

Le dopage est réalisé in situ au cours de la première charge (dopage électrochimique en phase solide).

5 - Polyacétylène dopé au sodium.

Le dopage est réalisé par voie électrochimique.

Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs de la f.é.m. des piles argent-iode respectivement à quelques températures :

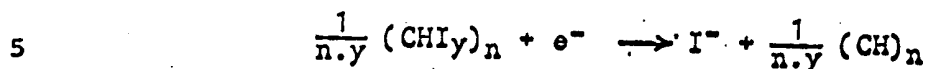
	T (K)	f.é.m. avec Ta	f.é.m. avec Nb
10	290	0,6235	0,6216
	280	0,6223	0,6206
	298,7	0,6227	0,6220
	288	0,6219	0,6206
	283	0,6213	0,6201
15	278	0,6207	0,6195
	273	0,6199	0,6187

La réaction de fonctionnement de la pile est la suivante :

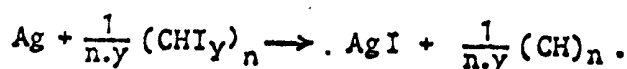
- au pôle négatif (anode) :



- au pôle positif (cathode) :



- et globalement :

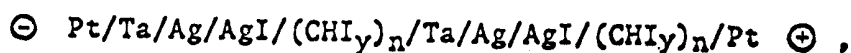


Des données expérimentales, on déduit les paramètres thermodynamiques de la pile :

10
$$\Delta H^0 = 1457 \text{ cal.mole}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = 0,169 \text{ cal.mole}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

Selon un mode de réalisation à deux éléments



on obtient les caractéristiques suivantes :

15 . Tension en circuit ouvert : 1,2427 V à la température ordinaire, soit $2 \times 0,6214$, c'est-à-dire deux fois la tension d'un élément unique, ce qui confirme la qualité de l'instrumentation de mesure ainsi que la faisabilité de piles pouvant délivrer des f.é.m. de 0,62 (figure 1) ; 1,24 ; 1,86 V (figure 2) ;
20 etc.

. L'intensité débitée I dépend de la résistance interne qui résulte pour l'essentiel de l'épaisseur de l'électrolyte solide ou iodure d'argent. AgI ne devient superconducteur par ions Ag^+ que dans la phase α , c'est-à-dire au-dessus de 147 °C.

Conséquences :

- a) Il est possible de contrôler l'intensité de la pile simplement en jouant sur l'épaisseur de AgI ;

- b) Pour augmenter l'intensité I, c'est-à-dire abaisser la résistance interne, on a réalisé avec succès les trois prototypes suivants :

5 - Premier prototype :

Le disque d'argent 4, revêtu de tantale sur une face, est recouvert, sur son autre face, par une très fine couche d'iodure d'argent 3, formé par oxydation en atmosphère
10 d'iode (18 heures en vapeur saturante d'iode à la température ordinaire).

- Deuxième prototype :

15 $\ominus \text{ Pt/Ta/Ag/}(\text{CHI}_y)_n/\text{Pt} \oplus$

On note l'absence de AgI : AgI se forme spontanément au cours même du fonctionnement électrochimique de la pile, ce qui réduit au minimum la résistance interne.

20 - Troisième prototype :

$\ominus \text{ Pt/Ta/Ag/RbAg}_3\text{I}_5/(\text{CHI}_y)_n/\text{Pt} \oplus$

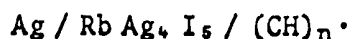
Ce prototype permet en fait d'abaisser également la résistance interne tout en conservant une encore meilleure
25 reproductibilité de la f.é.m.

Pour réaliser ce troisième prototype, on commence par constituer ce qui a été appelé ci-dessus une ébauche de générateur électrochimique, cette ébauche comprenant tous les
constituants de celui-ci, mis à part le fait que le polyacé-
30 tylène n'est pas dopé à l'iode. Ce prototype comprend donc :

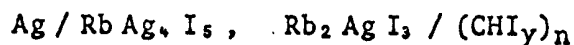
- une électrode à conduction métallique 1 (platine, tantale, graphite, etc.) ;
- du polyacétylène 2 non dopé ;
- 35 - un électrolyte solide 3 du type dérivé d'AgI défini ci-dessus, en l'occurrence $\text{Rb Ag}_3\text{I}_5$;

- un métal 4 qui est l'argent ;
- une électrode à conduction métallique 5 (platine, tantale, etc.).

5 La structure de l'ébauche est donc la suivante :



On fait alors passer un courant de charge, ce qui donne
10 la structure suivante après la première charge :



dont les caractéristiques sont les suivantes :

15 - *Tension en circuit ouvert* :

0,62 à 0,64 V à température ordinaire ;

- *Courant de décharge* :

obtention aisée d'une densité de courant de $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$.

20

La figure 3 donne un exemple de courbe de décharge, le générateur, selon l'invention, débitant sur une résistance de $10\,000 \, \Omega$ (valeur moyenne du courant : 0,03 mA) après une charge de 5 mn avec un courant de 10 mA.

25

Les avantages du troisième prototype et de son procédé de préparation sont les suivants :

- 30 - à l'état initial, les matériaux sont tous chimiquement stables : le générateur ne peut s'user avant sa mise en fonctionnement ;
- la matière active positive (iode) apparaît dans le générateur seulement au cours de la première charge ;
- stabilité de l'électrolyte garantie avant l'emploi
35 (tension nulle) grâce à la pression nulle de l'iode ;

- stabilité de l'électrolyte garantie en cours d'utilisation grâce au maintien de la pression d'iode inférieure à la valeur à partir de laquelle apparaîtrait la décomposition catalytique de l'électrolyte ;
- 5 - recharge possible avec un courant beaucoup plus élevé que le courant normal de décharge, la recharge pouvant s'effectuer en quelques minutes ;
- le procédé original de dopage du polyacétylène par l'iode en phase solide permet d'obtenir le composé
10 $(CHI_{0,20})_n$, soit un dopage supérieur à ce qui est obtenu par voie électrochimique en solution.

REVENDECATIONS

1. Générateur électrochimique, caractérisé en ce qu'il comprend, entre les électrodes à conduction métallique usuelles, au moins un élément constitué d'un électrolyte solide à superconducteur ionique séparant, d'un
5 corps solide générateur de matière active négative, un polymère semi-conducteur rendu, par dopage, conducteur de l'électricité et générateur de la matière active positive de la réaction électrochimique.
2. Générateur électrochimique selon la re-
10 vendication 1, caractérisé en ce que le corps solide générateur de matière active négative est constitué par un polymère semi-conducteur rendu, par dopage, conducteur de l'électricité et générateur de cette matière active négative.
3. Générateur électrochimique selon l'une
15 des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le polymère semi-conducteur est le polyacétylène ou le paraphénylène.
4. Générateur électrochimique selon l'une
20 quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère semi-conducteur générateur de matière active positive est le polyacétylène dopé à l'iode.
5. Générateur électrochimique selon l'une
quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le superconducteur ionique est de l'iodure d'argent ou un
25 iodure mixte RbAg_4I_5 ou dérivé (substitution de l'alcalin ou de l'halogène).
6. Générateur électrochimique selon l'une
quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le superconducteur ionique est de l'alumine bêta (dopée au
30 sodium, au lithium ou à l'argent).
7. Procédé de préparation d'un générateur électrochimique selon la revendication 5 dont le, ou chaque, élément comprend en tant qu'électrolyte solide, de l'iodure d'argent AgI et, en tant que générateur de matière
35 active positive, un polymère semi-conducteur dopé à l'iode, caractérisé en ce qu'on prépare une ébauche de générateur électrochimique en remplaçant initialement l'iodure d'argent

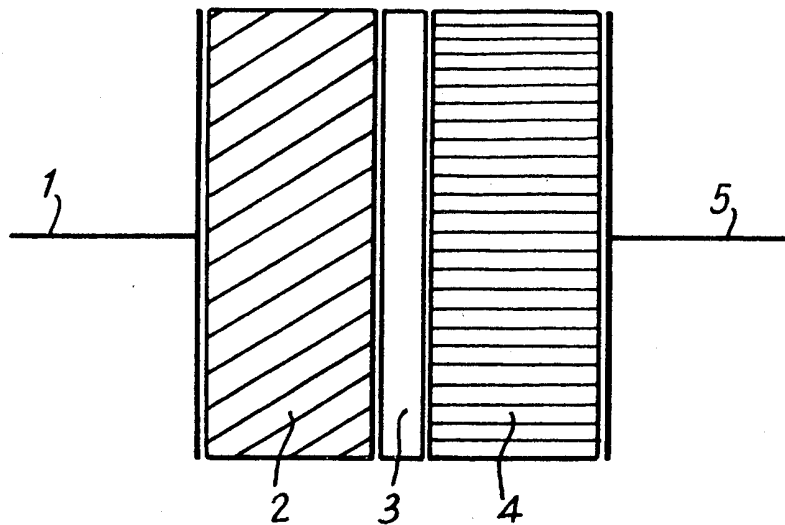
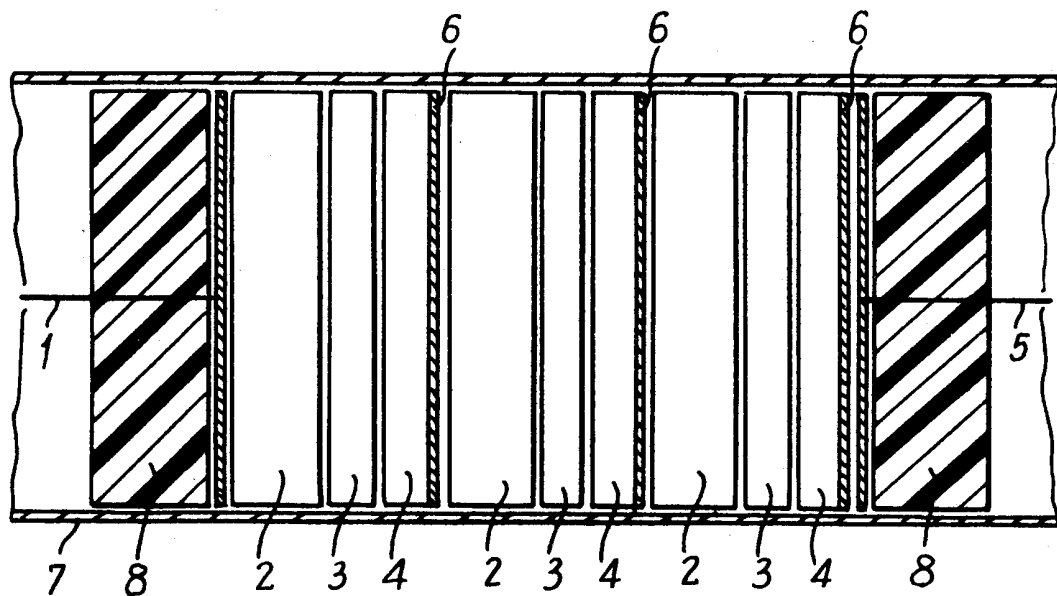
par de l'argent pur et en ce qu'on fait fonctionner le générateur électrochimique, ce qui assure la formation spontanée de l'électrolyte solide par migration dans l'argent d'ions provenant du polymère dopé.

5 8. Procédé de préparation d'un générateur électrochimique selon la revendication 5 dont le ou chaque élément comprend, en tant qu'électrolyte solide, du RbAg_4I_5 ou l'un de ses dérivés et où le générateur de matière active positive est un polymère organique rendu semi-conducteur de type p par dopage et simultanément générateur de la
10 matière active iode, caractérisé en ce qu'on prépare une ébauche de générateur électrochimique en y incorporant initialement le polymère organique à l'état non dopé et en ce que, au cours de la première charge, on fait passer dans
15 l'ébauche un courant de charge, ce qui assure à la fois la semi-conduction de type p du polymère semi-conducteur et son absorption d'iode par migration d'ions provenant de l'électrolyte solide.

 9. Procédé de préparation d'un générateur
20 électrochimique selon la revendication 5, où le générateur de matière active négative est un polymère organique rendu semi-conducteur de type n par dopage et simultanément générateur de la matière active négative argent, caractérisé en ce qu'on prépare une ébauche de générateur électrochimique
25 en y incorporant initialement le polymère organique à l'état non dopé et en ce qu'au moment où le générateur doit être activé pour la première fois, on fait passer dans l'ébauche un courant de charge, ce qui assure simultanément la semi-conduction de type n du polymère et son absorption de
30 matière active négative par migration d'ions argent provenant de l'électrolyte solide.

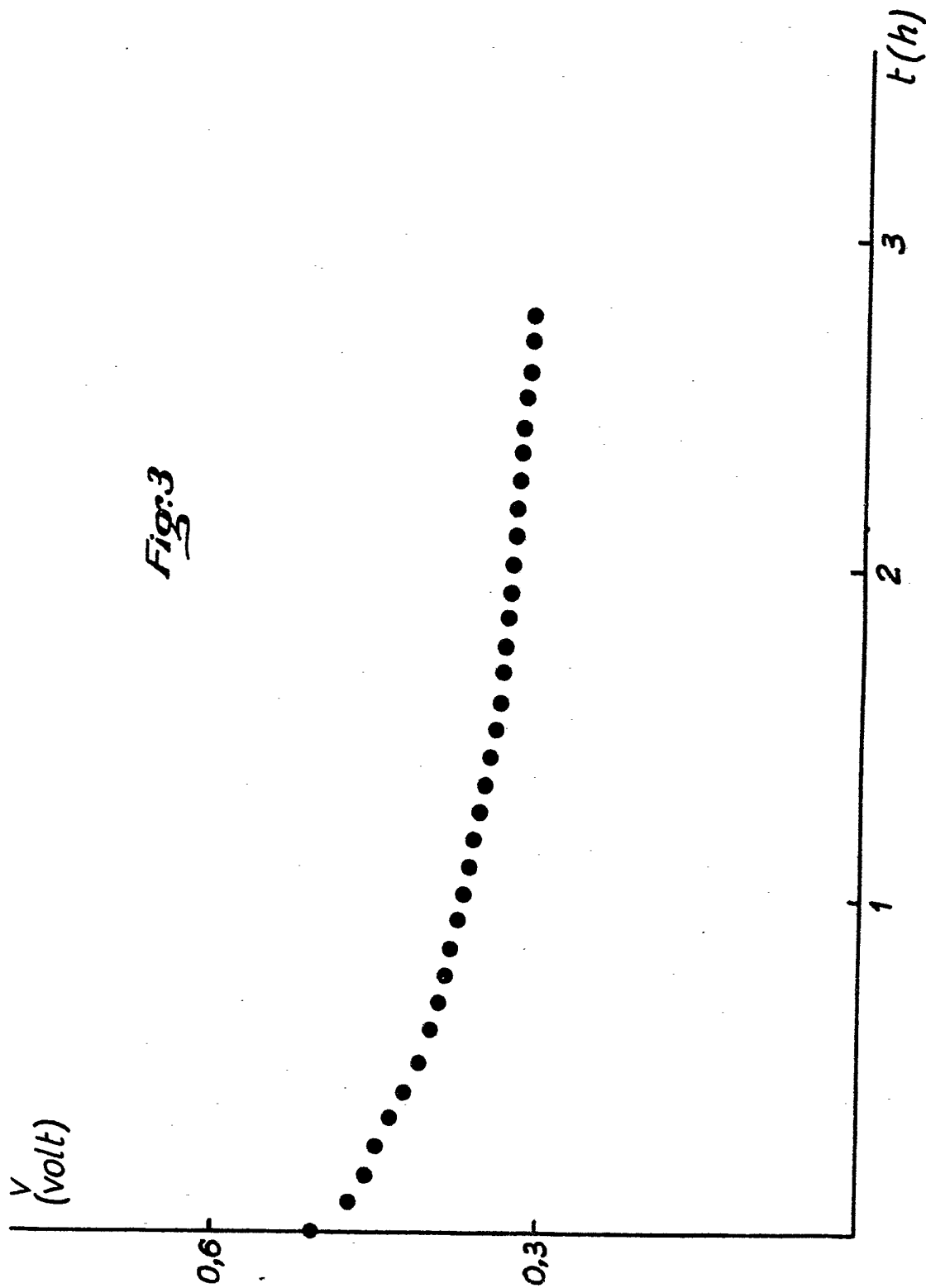
 10. Ebauche de générateur électrochimique pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 7, 8 et 9.

1/2

Fig.1*Fig.2*

CABINET M. LEMOINE
13, bd des Batignolles
75008 PARIS

2/2



CABINET M. LEMOINE
13, bd des Batignolles
75008 PARIS