

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 21350

(54)

Matière active positive pour générateur électrochimique à électrolyte non aqueux.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). H 01 M 4/58, 6/14.

(22)

Date de dépôt..... 24 août 1979.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 9 du 27-2-1981.

(71)

Déposant : SAFT LECLANCHE, SOCIÉTÉ ANONYME, résidant en France.

(72)

Invention de : André Lecerf.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Michel Dalsace, SOSPI,
14-16, rue de la Baume, 75008 Paris.

L'invention concerne une matière active positive pour générateur électrochimique à électrolyte non aqueux, et plus particulièrement pour générateur comportant une électrode négative à base d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, notamment de lithium.

5 La demanderesse a déjà proposé dans le brevet 77 31 272, publié sous le n° 2 406 898, d'utiliser à cet effet le chromate d'argent et de bismuth $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$. Les piles au lithium contenant cette matière active positive présentent un palier de décharge à 3 volts environ. Mais ce chromate double est assez coûteux du fait qu'il contient

10 de l'argent.

Le but de l'invention est de remplacer le chromate d'argent et de bismuth par une matière active ne contenant pas d'argent et présentant un potentiel de décharge supérieur à 2 volts environ par rapport au lithium.

15 L'invention a pour objet une matière active positive pour générateur électrochimique à électrolyte non aqueux, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par un chromate basique de bismuth dont la composition correspond à la formule $\text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{CrO}_3, n\text{H}_2\text{O}$, dans laquelle n est un nombre entier choisi parmi 0 et 1.

20 Lorsque $n=0$, la formule devient $\text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{CrO}_3$ qui peut encore s'écrire $\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_9$ ou $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$.

Lorsque $n = 1$ la formule devient $\text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}$, soit $\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{H}_2$ ou BiCrO_5H ou encore $\text{Bi}(\text{OH})\text{CrO}_4$.

25 L'invention a également pour objet un générateur électrochimique comprenant une électrode positive contenant la matière définie ci-dessus, un électrolyte non aqueux et une électrode négative à base d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, notamment de lithium.

L'invention sera mieux comprise grâce à la description détaillée donnée ci-après à titre illustratif et non limitatif en regard du

30 dessin annexé dans lequel :

- les figures 1, 2 et 3 représentent des courbes de décharge de piles au lithium contenant une matière active positive selon l'invention.

35 - les figures 4 et 5 représentent des courbes de décharge et de recharge d'électrodes contenant des matières actives selon l'invention.

- 2 -

Les courbes de décharge des figures 1, 2 et 3 représentent la tension V en volts en fonction du temps de décharge t en heures de piles boutons du type couramment désigné par le symbole numérique 44, c'est-à-dire de diamètre 11,4mm et de hauteur 5,35mm. La surface active des électrodes est 0,6cm². L'électrode positive de ces piles comprend 380mg de masse constituée par 95% de chromate basique Bi₂Cr₂O₉ et 5% de graphite, comprimée à une épaisseur de 1,35mm. L'électrode négative comprend une quantité de lithium correspondant à une capacité de 200mAh environ. L'électrode positive et un séparateur en feutre cellulosique placé entre les électrodes, sont mouillés par 150µl d'un électrolyte constitué par une solution molaire de perchlorate de lithium dans un solvant organique.

Dans la pile dont la courbe de décharge est représentée à la figure 1 le solvant d'électrolyte est le carbonate de propylène. Cette pile a été déchargée sur une résistance de 62kΩ. La tension initiale est très voisine de 3 volts. La capacité obtenue jusqu'à une tension de 2,5V est 32 mAh environ, soit 87mAh par gramme de matière active, et la capacité à 2V est 69mAh, soit 191mAh par gramme.

La pile dont la courbe de décharge est représentée à la figure 2 contient également du carbonate de propylène comme solvant d'électrolyte. Cette pile a été déchargée sur une résistance de 150kΩ. La tension de début de décharge est légèrement supérieure à 3 volts, et la capacité jusqu'à 2,5V est 41mAh.

La figure 3 donne les courbes de décharge de deux piles sur une résistance de 5kΩ, le solvant d'électrolyte étant le dioxolanne pour la courbe A, et un mélange équimolaire de carbonate de propylène et de diméthoxyéthane dans le cas de la courbe B. Le courant de décharge étant plus élevé que précédemment, la tension initiale est plus basse, ainsi que la tension de fin de palier de décharge qui se situe vers 2 volts. On obtient avec ces deux piles, pour une tension d'arrêt de 1,8V, une capacité d'environ 60mAh, soit 166mAh par gramme de matière active.

Les figures 4 et 5 sont relatives à des essais de cyclage en laboratoire sur des électrodes minces en présence d'un excès d'électrolyte. Ces électrodes sont obtenues par compression sur une grille d'acier inoxydable de 50mg de masse comprenant environ 10% de matière active, quelques % de PTFE et du graphite. Les courbes de décharge de telles

- 3 -

électrodes sont comparables à celles obtenues avec les piles dont la construction est décrite ci-dessus. L'électrolyte utilisé est une solution molaire de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène. Le cyclage a été effectué à 60°C sous une densité du courant de 100µA/cm².

Les courbes des figures 4 et 5 représentent la variation de la tension U en volts des électrodes par rapport à des contre-électrodes de lithium, en fonction de la quantité d'électricité Q déchargée ou rechargée exprimée en faradays par mole.

La figure 4 se rapporte à une électrode contenant comme matière active positive Bi₂Cr₂O₉. Trois cycles de décharge-recharge ont été effectués, les décharges étant arrêtées à 2 volts et les recharges à 3,75V. Les courbes correspondantes sont indiquées par les références C₁, C₂, C₃ respectivement. A la première décharge la capacité obtenue pour 2V est 3,9 faradays/mole, soit environ 2 faradays par atome-gramme de chrome. La première recharge porte sur 1,7 faraday/mole, ce qui ramène la quantité déchargée à 2,2 faradays/mole, soit environ 1 faraday par atome-gramme de chrome. Au second cycle l'électrode se décharge de nouveau jusqu'à un état d'oxydation sensiblement identique à celui obtenu au premier cycle, c'est-à-dire correspondant sensiblement à une réduction de 2 faradays par atome-gramme de chrome par rapport à l'état initial. Les seconde et troisième recharges ramènent à un état d'oxydation un peu inférieur à celui atteint à l'issue de la première recharge, tandis que la troisième décharge conduit au même état que la seconde.

La figure 5 se rapporte à une électrode dont la matière active est BiCrO₅H. Deux cycles C'₁ et C'₂ de décharge-recharge ont été effectués, avec arrêt de la décharge vers 2 volts et arrêt de la charge à 3,5 volts. La capacité obtenue lors de la première décharge est 2,4 faradays par mole pour la tension d'arrêt de 1,85 volt. La recharge porte sur 0,5 faraday, ce qui ramène la quantité déchargée à 1,9 faraday. Les états d'oxydation obtenus en fin de seconde décharge et de seconde recharge sont pratiquement identiques à ceux correspondant au premier cycle.

Ces essais de laboratoire montrent que par réduction électrochimique des chromates basiques de formule Bi₂O₃.2CrO₃.nH₂O, avec n=0 ou 1, suivie d'une réoxydation électrochimique, on obtient une

- 4 -

matière active susceptible de fonctionner réversiblement.

BiCrO_5H peut être préparé par réaction de CrO_3 et d'un sel de bismuth, par exemple le nitrate, en solution aqueuse.

$\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_9$ s'obtient par déshydratation thermique de BiCrO_5H
5 entre 300 et 500°C environ.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation qui viennent d'être décrits.

REVENDEICATIONS

- 1/ Matière active positive pour générateur électrochimique à électrolyte non aqueux, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par un chromate basique de bismuth dont la composition correspond à la formule
- 5 $\text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{CrO}_3, n\text{H}_2\text{O}$, dans laquelle n est un nombre entier choisi parmi 0 et 1.
- 2/ Matière active positive pour générateur électrochimique à électrolyte non aqueux, caractérisée par le fait qu'elle résulte de la réduction électrochimique, éventuellement suivie d'une réoxydation électrochimique,
- 10 du chromate basique de la revendication 1.
- 3/ Générateur électrochimique comprenant une électrode positive, un électrolyte non aqueux et une électrode négative à base d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, caractérisé par le fait que ladite électrode positive contient une matière active selon l'une des revendications 1
- 15 et 2.
- 4/ Générateur électrochimique selon la revendication 3, caractérisé par le fait que ledit métal est le lithium.
- 5/ Générateur électrochimique selon la revendication 4, caractérisé par le fait que ledit électrolyte est choisi dans le groupe comprenant
- 20 le carbonate de propylène, le dioxolanne, le diméthoxyéthane et leurs mélanges.

FIG.1

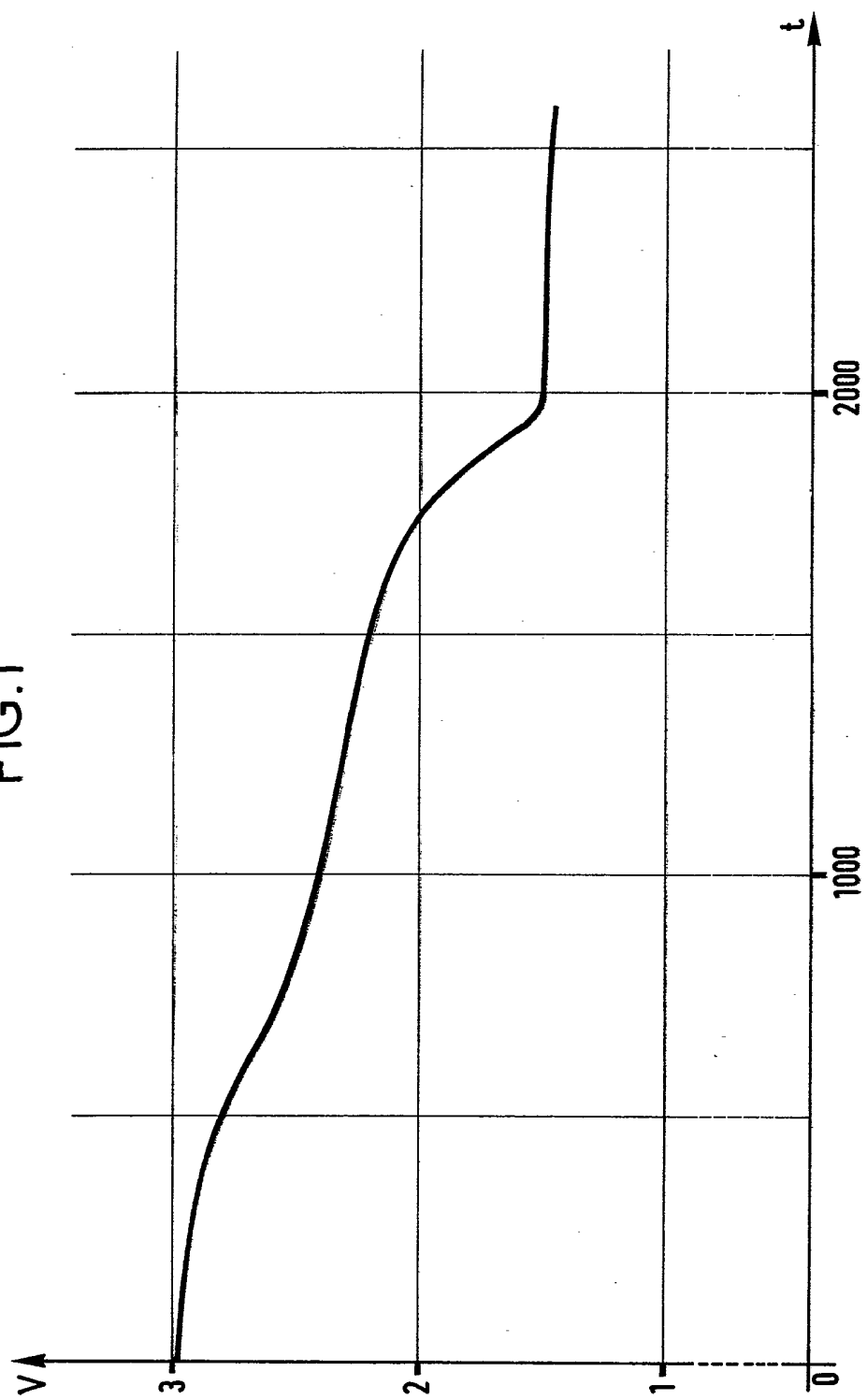
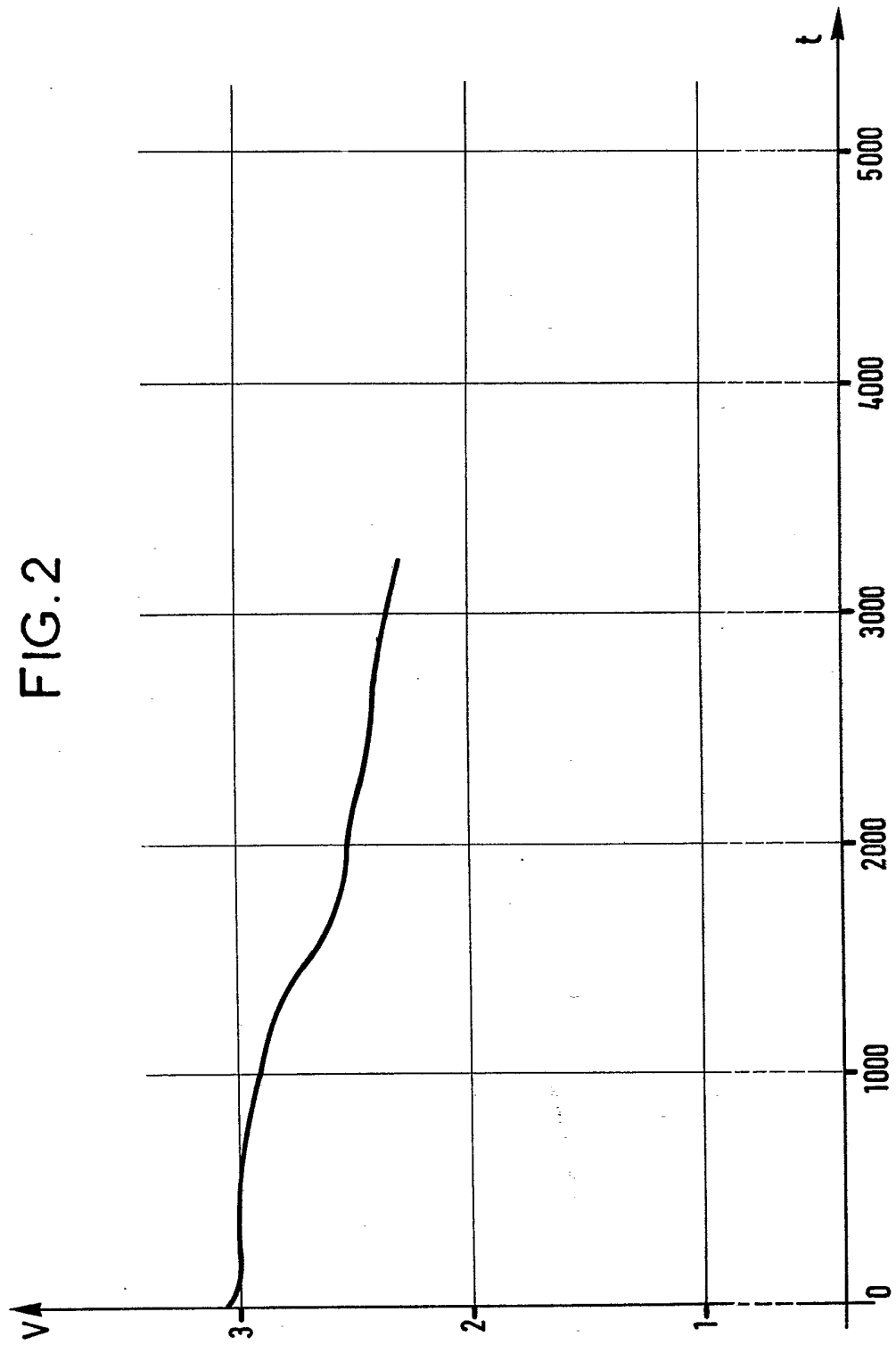


FIG. 2



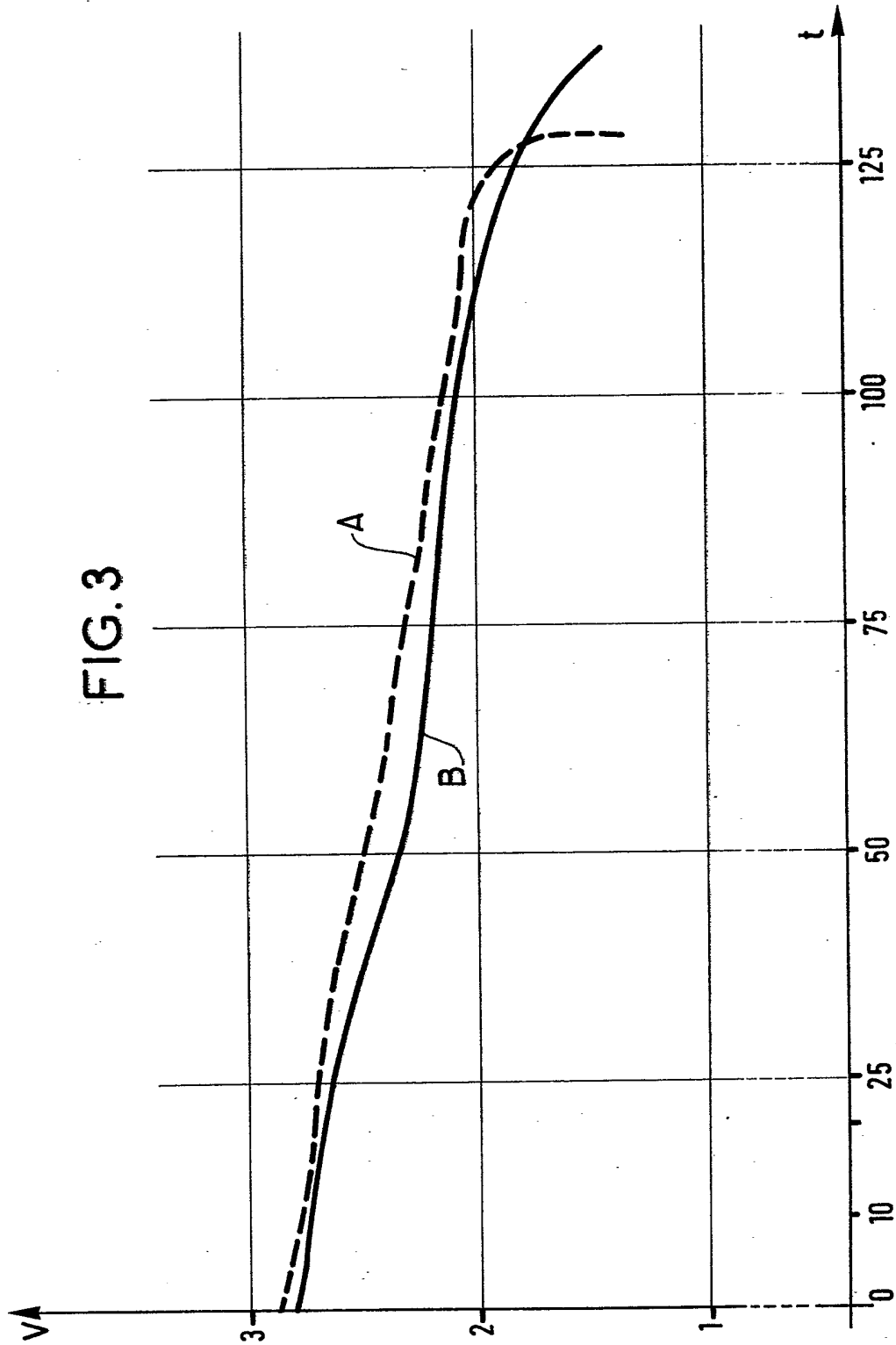


FIG. 4

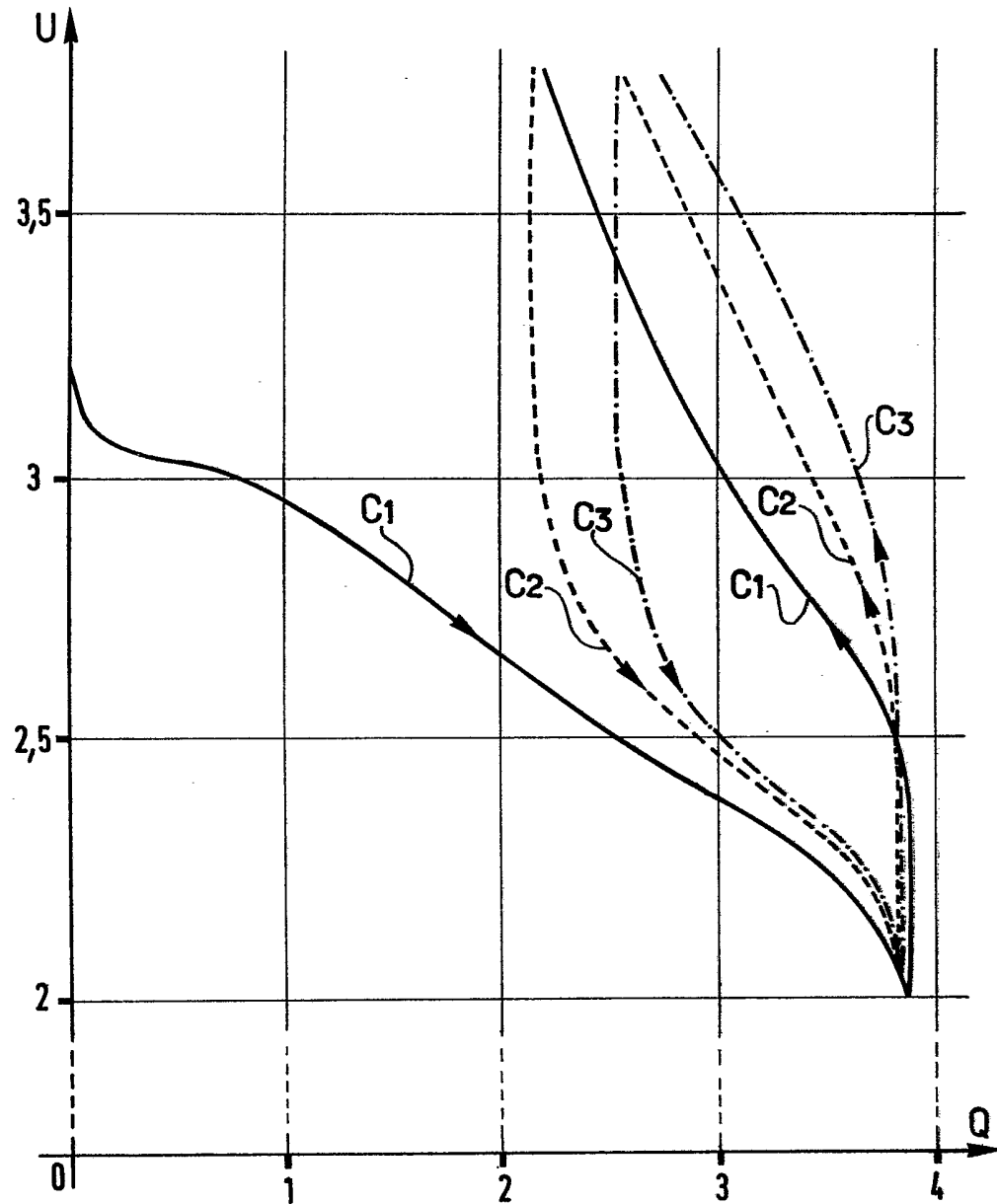


FIG.5

